

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

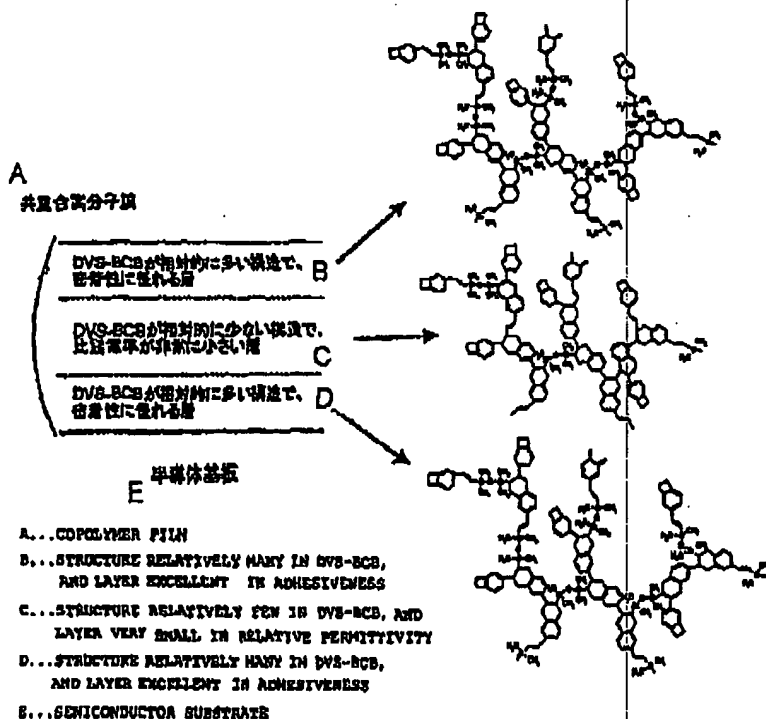
(10) 国際公開番号
WO 03/002629 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/12, H01L 21/312 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06639 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 喜宏
(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 1 日 (01.07.2002) (HAYASHI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP), 川原 潤 (KAWAHARA, Jun) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 金田 輔之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 9 番 2 〇 号 第 1 6 奥和ビル 8 階 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ: 特願 2001-198978 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP (81) 指定国 (国内): CN, US.
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(続葉有)

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR COPOLYMER FILM, COPOLYMER FILM PRODUCED BY THE FORMING METHOD, AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING COPOLYMER FILM

(54) 発明の名称: 共重合高分子膜の作製方法、前記形成方法で作製される共重合高分子膜、共重合高分子膜を利用する半導体装置



(57) Abstract: A production method for an organic polymer film having a high adhesiveness at the interface with other semiconductor materials in contact with the upper and lower surfaces thereof when used as an interlayer insulation film constituting a semiconductor device, and being able to be further reduced in an effective relative permittivity throughout the entire film. Specifically, a plurality of evaporated organic monomers

(続葉有)

WO 03/002629 A1

BEST AVAILABLE COPY



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

are sprayed onto a heated substrate surface via plasma produced in a reaction chamber to form a copolymer film containing a plurality of organic monomers as a skeleton. During forming the film, the relative supply amounts of respective organic monomers are changed to thereby continuously grow, in the vicinity of interfaces (91a, c, 92a, c and 93a, c), an interlayer insulation film having low-bulk-density films disposed in intermediate layers (91b, 92b, 93b) sandwiched by siloxane structure-rich films rich in mechanical strength and adhesiveness.

(57) 要約:

半導体装置を構成する層間絶縁膜として利用する際、その下面、上面と接する他の半導体材料との界面においては、高い密着性を有し、また、膜全体の実効的な比誘電率の更なる低減が可能な有機高分子膜の作製方法を、本発明は提供する。具体的には、気化させた複数の有機モノマーを、反応室内に生成されたプラズマを介して、加熱した基板表面に吹き付け、複数の有機モノマーを骨格に含む共重合高分子膜を成膜させる。その際、各有機モノマーの相対供給量を成膜中に変化させることで、界面付近（91a, c、92a, cおよび93a, c）に、機械的強度と密着性に富むシロキサン構造に富んだ膜を、挟まれた中間層（91b、92b、93b）に嵩密度の低い膜を配する層間絶縁膜が連続成長される。

明 細 書

共重合高分子膜の作製方法、前記形成方法で作製される共重合高分子膜、
共重合高分子膜を利用する半導体装置

技 術 分 野

本発明は、半導体装置を構成する絶縁膜として利用可能な共重合高分子膜の作製方法、前記形成方法で作製される共重合高分子膜、共重合高分子膜を利用する半導体装置に関する。より具体的には、二種以上の原料モノマーを原料とし、それを気相より供給して、表面上で共重合して共重合高分子膜を気相成長する方法、かかる気相成長方法により作製される共重合高分子膜を、半導体素子内部、あるいは集積されている複数の半導体素子間を結ぶ配線間の絶縁を図る絶縁膜として利用する半導体装置に関する。

背 景 技 術

半導体集積回路の設計ルールは縮小を続けており、それに伴い、隣接する配線間の間隙も狭くなっている。その結果、配線間の寄生容量に起因する遅延も相対的に増し、この遅延による高速動作性能の劣化が顕在化している。つまり、半導体集積回路において、配線信号遅延は配線CR時定数（C：配線容量、R：配線抵抗）に依存するが、配線幅の減少による配線抵抗の増大に加え、配線間隔の減少による配線間容量の増大も生じ、配線CR時定数が大幅に増すと、回路を構成するトランジスタのスイッチング速度の向上に対して、配線での信号伝達速度が十分に追従できない状態となることが懸念されている。従来、半導体集積回路の配線材料には、アルミ合金が主に使用されていたが、一層の高速な動作を目標とする、より集積度を増した集積回路では、配線幅の減少による配線抵抗の増大を回避するため、配線材料の低抵抗化を必要とし、現在、銅配線を使用している。

一方、配線間容量の増大を回避するために、配線間の絶縁膜として、従来から広く利用されているシリカ（ SiO_2 ）系絶縁膜よりも、比誘電率の低い絶縁膜材料の採用が進められている。この半導体装置における配線間の絶縁膜として利

用可能な、比誘電率の低い絶縁膜材料としては、フッ素添加シリカ (SiOF) やポーラスシリカ、さらには、有機高分子膜 (有機絶縁膜) の利用が行われている。

例えば、フッ素添加シリカは、現在、既に一部の市販製品で使用されているものの、フッ素添加シリカ膜自身の一層の低誘電率化を図る目的で、含有されるフッ素濃度を高くすると、水分あるいは水素との反応によって生じるフッ化水素による配線金属の腐食が発生したり、あるいは、フッ素が脱離する結果、比誘電率が増大するといった新たな課題が生じる。加えて、半導体集積回路技術の更なる進歩により、配線絶縁膜に対する低誘電率化の要求は、既にフッ素添加シリカ (SiOF) 膜で得られる 3.3 程度の比誘電率では、十分には応えられなくなってきた。すなわち、比誘電率が 3 以下と非常に小さな絶縁材料の利用が注目されている。この観点では、ポーラスシリカは、その比誘電率を 2 以下とすることも可能である点から、期待される材料の一つである。ただし、その構造上、微小空孔の中へ水分が凝縮すると、比誘電率が増大し、また、絶縁耐圧が低下したりすることもある。また、ポーラス構造ゆえ、機械的強度が弱く、化学的機械研磨 (CMP) や、ワイヤーボンディングといった工程において、その物理的ストレスに耐えられないといった課題を有することも少なくない。

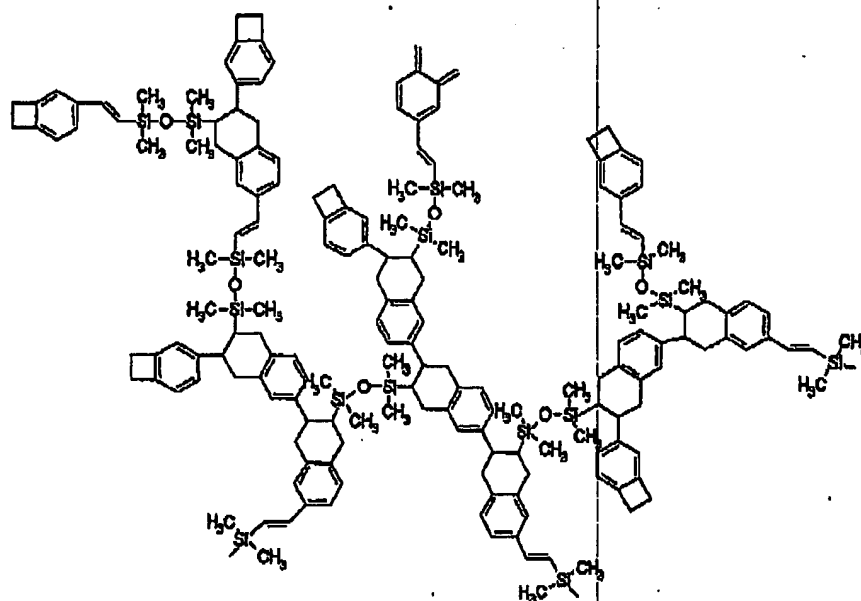
現在、半導体集積回路上の多層配線間を絶縁する層間絶縁膜として利用する上で必要となる、耐熱性・耐吸湿性に優れた有機高分子膜の開発が急がれている。有機高分子膜において、優れた耐吸湿性を達成するためには、かかる有機高分子の構成ユニットとなる、有機モノマー中に親水基が含まれていないことが肝要である。また、有機高分子膜をその骨格たる有機モノマーの重合反応で形成する際、その重合反応中に水分子を生成させる脱水縮合反応を経ないことが望ましいとされている。ここで、有機モノマーとは、かかる有機モノマーを構成単位として重合反応によって、目的とする有機高分子 (有機ポリマー) を形成する原料化合物を指す。

層間絶縁膜のような、機能性有機高分子膜の成膜方法として、原料の有機モノマーをスピンコーティングした後、その被膜層中で重合反応を起こさせ、高分子

膜とするスピンコーティング法がある。このスピンコーティング法は、有機高分子膜の成膜に広く用いられている方法である。この方法では、スピンコーティングするため、有機モノマーは溶媒に溶解されており、被膜層を形成した後、成膜過程では、含まれる溶媒を蒸発・除去するとともに、残留する有機モノマーを加熱によりモノマー相互の重合反応を進行させる。最終的に、重合反応により、有機モノマーを構成単位とする、2次元あるいは3次元の網目構造膜や、高分子膜が形成される。形成される有機高分子自体は、絶縁性材料であり、有機絶縁膜として機能する。なお、このスピンコーティング法で作製される有機絶縁膜の組成、構造は、スピンコーティングに用いる有機溶剤中に溶解させている有機モノマー自体の構造、ならびに、複数種の有機モノマーの含有比率により決まる。従って、有機絶縁膜の膜厚方向における組成を、その途中で変化させることは、原理的に不可能なものである。

例えば、"REAL-TIME FT-IR STUDIES OF THE REACTION KINETICS FOR THE POLYMERIZATION OF DIVINYLSILOXANE BIS BENZOCYCLO BUTENE MONOMERS" (Material Research Symposium Proceeding Vol. 227 p. 103, 1991) T.M. Stokich, Jr., W.M. Lee, R.A. Peters (以下、文献1) には、ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン モノマーを溶媒メシチレンに溶解させた溶液をスピン塗布した後、100℃でバークして、塗布被膜中の溶媒メシチレンを除去し、その後、さらに300℃～350℃まで加熱すると、原料モノマー分子中のベンゾシクロブテン骨格中の炭素四員環の熱開環重合反応で、

下記化学式 (I V) :



(I V) : ジビニルシロキサンのビスベンゾシクロブテンを骨格とする高分子膜

に示すジビニルシロキサンのビスベンゾシクロブテン モノマーを骨格とした 3 次元的分子鎖からなる有機高分子膜の成膜についての記述がなされている。

スピンコーティング法では、有機モノマーを有機溶媒に溶かし、この溶液をスピン塗布するので、このスピンコーティング塗布工程に用いる溶液の 90% 程度は、基板外に飛ばされる。従って、出発原料の有機モノマーに関しては、その使用効率が低い方法である。それに伴い、出発原料の有機モノマーの製造コストに占める比率は、相対的に高いものとなる。

また、スピン塗布膜をベーク炉中で加熱して、まず有機溶媒を蒸発・除去した後、さらに高温で加熱して、有機モノマーの重合反応を起こして、目的の有機高分子膜を形成する際、ベーク炉内に酸素分子が存在すると、この酸素分子が有機モノマーの一部と反応を起こし、結果的に目的とする構造の有機高分子膜にはならない場合もある。この種の副次的反応を防止する上では、ベーク炉内に残留する酸素分子を予め除くため、全体を窒素ガスなど、不活性ガスで置換する必要があり、この作業は付加的な製造コストの要因となり、低コスト化を困難とする原

因の一つともなる。

さらに、場合によっては、利用する有機溶媒中に溶解込んでいる溶存酸素が、有機モノマーとペーク時に反応を起こすことも想定され、この懸念を払拭するためには、溶液の調製、スピンコーティング工程を含めて、厳密な雰囲気制御が必要となる。スピンコーティング法を利用する際、その全ての工程において、厳密な雰囲気制御を行うことは困難である。その他、レジスト塗布と同様に、有機モノマーのスピン塗布は、有機溶媒を使用するため、クリーンな環境下、局所排気されたスピン塗布室で行うものの、その際、浮遊している微細な塵埃粒子や、飛散して、乾燥、固化した有機モノマーの微粒子などが、形成されるスピン塗布膜に混入することもある。レジストの場合、一連の工程が終了した時点では最終的には除去されるため、仮に、これら微粒子の混入があっても、半導体素子中に残ることはない。一方、層間絶縁膜などに利用される有機高分子膜では、これらの微粒子の周辺では、形成される有機高分子膜の微視的構造が異なり、例えば、長期間動作を継続する間に、局所的なリーク経路を形成し、耐圧特性を損なうなど、有機絶縁膜の膜質を劣化させる要因となる場合もある。勿論、スピン塗布の場合、大量の揮発性有機溶媒を使用するので、局所排気された環境下で作業し、有機溶媒蒸気の回収を図るものの、極く微量の散逸が生じることも少なくなく、環境負荷が大きいといった本質的な課題も有している。

本発明者らは、特開平11-017006号公報にて、気相成長法を利用する機能性有機高分子膜の成膜方法として、有機モノマーの蒸発法を提案している。この有機高分子膜の気相成長方法は、原料となる有機モノマーを蒸発させて、気相からモノマー分子を供給し、基板上においてモノマー分子相互の熱重合をおこなって、有機高分子膜を得る方法である。図6に、かかる直接気化させた有機モノマー原料蒸気を利用する有機高分子膜の気相成長方法に基づく成膜装置の概要を示す。タンク55中の有機モノマー1を減圧下で加熱して蒸発させる。一方、反応室51は、排気ポンプ50により減圧に保ちつつ、気化原料配管56を通して、蒸発した有機モノマー分子を反応室51に送る。供給される有機モノマー分子は、予め半導体集積回路を形成した半導体基板53の表面に吸着する。その際、

半導体基板 53 は、基板加熱部 54 によって加熱されており、その温度において、熱エネルギーによって有機モノマー分子相互の重合反応が進行し、架橋構造を形成し有機絶縁膜 52 が形成される。この特開平 11-017006 号公報に記載される有機モノマーの蒸発法と称される有機高分子膜の成膜方法は、スピンコーティング法と異なり、有機溶媒を利用してなく、また、減圧反応室で成膜を行うため、雰囲気酸素が存在していない。従って、スピンコーティング法で散見される、酸素分子との反応や、被膜中に残留している有機溶媒の気化に伴う気泡、ボイドの発生など膜質を低下させる要因を原理的に有していない点で優れていた。なお、重合度を増す、あるいは、重合反応速度を増す目的で基板温度を上げると、一旦吸着した有機モノマー分子の再離脱速度が増し、実効的な基板上への吸着速度が減少し、結果的に、目標とする成長速度の向上が達成されないといった技術な課題を残していた。

発明の開示

本発明者らは、特開 2000-12532 号公報（以下文献 2）において、前記の有機モノマーの蒸発法を更に発展させた、機能性有機高分子膜の成膜方法として、MVP (Monomer-vapor Polymerization) 法を提案している。この方法においては、重合反応速度を増すことを目的として、高分子膜の骨格たる有機モノマーを直接気化させて、キャリアガスをを用いて、この有機モノマー蒸気を輸送し、加えて、減圧反応室中に形成されている He プラズマなどのプラズマを介して、加熱基板表面に吹き付けることで、基板表面に有機高分子膜を形成するものである。具体的には、前記 He プラズマなどのプラズマ環境を通過する際、原料有機モノマー分子は励起を受け、より反応性を増した状態となって、基板表面に到達する。予め励起がなされた有機モノマー分子は、比較的僅かな熱エネルギーを加えるのみで、容易に重合反応を起こすので、基板温度が比較的低くしても、目標とする重合速度の向上が達成できる利点を有している。

それに対して、通常の CVD 法では、例えば、液体有機シリカソースである TEOS (テトラエチルオルソシリケート: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) を気化させ

て、その蒸気を原料として減圧された反応室内でシリコン酸化膜を作製する際、反応室内において、別配管径路より供給されるオゾンや酸素と気相中で化学反応を行わせて、基板表面に SiO_2 膜を成膜する。すなわち、出発原料(TEOS)の化学構造は、反応の結果失われ、その原料分子中の構造を全く留めない別種の構造を有する膜(SiO_2)が成膜する。一方、文献2に開示するMVP法では、気相輸送された有機モノマー自体が基板上で重合反応を起こすため、基板上に形成される膜は、出発原料の有機モノマーの構造を骨格とした膜であり、その膜厚は、供給される有機モノマー量を制御するのみで、高い再現性で、高精度に制御できるという顕著な効果を奏するのである。従来のCVD法と区別するため、特開2000-12532号公報に記載する、プラズマによる重合反応の促進を行う有機高分子膜の成膜方法を、特に、プラズマ重合法と呼ぶ。例えば、原料の有機モノマーとして、ジビニルシロキサンビスペンゾシクロブテン(DVS-BCB)モノマーを用い、このプラズマ重合法により得られた有機高分子膜では、比誘電率2.5~2.7のものが得られているが、さらに低い誘電率を達成することは、このDVS-BCBモノマーから得られるプラズマ重合膜では困難であった。すなわち、さらに低い誘電率を達成する上では、得られる有機高分子膜の嵩密度を小さくすることが有効な手段であるが、前記のDVS-BCBから得られるプラズマ重合膜では、それ以上に嵩密度を小さくすることは困難であり、有機高分子膜中に、更に立体障害基を有する有機骨格を導入することが必要であった。

ところで、かかる有機高分子膜を層間絶縁膜として利用する上では、高分子膜自体の低誘電率化を行った際にも、かかる有機高分子膜と接する他の半導体材料との高い密着性を維持することも、当然必要である。また、有機高分子膜は、元々比誘電率は小さいものの、より低誘電率化を図るためには、嵩密度を小さくすることに加えて、その高分子中に含有される、酸素やシリコンといった極性元素の比率をなるべく少なくすることも有効である。一方、有機高分子膜と他の半導体材料、金属などとの密着性には、これらの極性元素の存在が大きく貢献している。従って、低誘電率化を図るため、嵩密度を小さくし、また、含有される酸素やシリコンといった極性元素の比率を低減すると、有機高分子膜と他の半導体材料と

の界面に存在する極性元素の面密度が減少する結果、高い密着性の維持が困難となる。

具体的には、単一のモノマー原料を用いたプラズマ重合膜においては、例えば、利用するプラズマや基板温度などの成膜条件を変更することで、ある程度の範囲で形成される高分子の構造を変化させることは可能であるものの、その制御可能な幅には自ずから限界がある。従って、下地の基板表面との界面では、高い密着性を与える極性元素の面密度が高い構造とし、この界面部の被覆を終えた後には、単位体積当たりに含有される極性元素の密度を低くするため、高密度の小さな構造の高分子を形成し、更に、その後、他の半導体材料との密着させる最表面部を再び極性元素の面密度が高い構造となるように、単一のモノマー原料を用いる高分子膜の膜厚方向で、連続的かつ大幅な膜質の変化を達成できるほどには、膜質の制御範囲は大きなものではない。つまり、単一のモノマー原料を用いる、従来のプラズマ重合膜では、形成する膜厚方向において、上記の目標を満足できるほどの、連続的かつ大幅な膜質制御は不可能であった。

本発明は前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、有機高分子膜を上記の半導体装置を構成する層間絶縁膜として利用する際、かかる有機高分子膜の下面、上面と接する他の半導体材料との界面においては、高い密着性を有し、また、有機高分子膜全体の実効的な比誘電率の更なる低減が可能な有機高分子膜の作製方法を提供することにある。より具体的には、本発明の目的は、その成膜方法において、上記のMVP法、なかでも、プラズマ重合法の原理を活用しつつ、複数の有機モノマーを原料として、形成される膜厚方向に対して、高分子の微視的な構造を連続的に、かつ広い範囲で変化させる制御は可能な、複数の有機モノマーの骨格に含む共重合高分子膜を作製する方法を提供することにある。加えて、本発明は、かかる有機高分子膜の作製方法を利用することで初めて作製が可能となる膜厚方向に、高分子の微視的な構造が連続的に、かつ広い範囲で変化してなる共重合高分子膜、ならびに、かかる共重合高分子膜を層間絶縁膜として利用する半導体装置の提供を、その最終的な目的とする。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究、検討を重ねた結果、有機

高分子膜を気相成長法、例えば、上記のMVP法、なかでも、プラズマ重合法の原理を活用して作製する際、用いる原料として、複数の有機モノマーを利用することで、その複数の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子膜を作製でき、加えて、その際、原料として供給する複数の有機モノマー相互の比率を制御することで、得られる共重合高分子を構成する各有機モノマー由来の骨格ユニットの比率を広い範囲で制御可能であることを見出した。かかる知見に加えて、その膜厚方向に、高分子の微視的な構造が連続的に、かつ広い範囲で変化してなる共重合高分子膜を作製することができ、かかる手段を用いることで、有機高分子膜を上記の半導体装置を構成する層間絶縁膜として利用する際、かかる有機高分子膜の下面、上面と接する他の半導体材料との界面においては、高い密着性を有し、また、有機高分子膜全体の実効的な比誘電率の更なる低減が可能な有機高分子膜の作製が、高い再現性、操作性、加えて、より広範囲な利用形態に対応できることを、本発明者らは確認して、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の共重合高分子膜の作製方法は、共重合高分子膜を気相成長法により作製する方法であって、

前記共重合高分子膜は、少なくとも2種類以上の有機モノマーを骨格とする共重合高分子により構成され、

前記少なくとも2種類以上の有機モノマーは、その単独の有機モノマーであっても重合反応を生じるものあり、かつ、少なくとも、他の1種の有機モノマーとも重合反応を生じるものであり、

原料として、前記少なくとも2種類以上の有機モノマー分子の蒸気を含む混合ガスを減圧下の反応室に供給する工程と、

供給される前記混合ガスを、前記反応室内に設置する、加熱されている下地面上に吹き付ける工程と、

加熱されている前記下地面上において、吹き付けられた前記混合ガス中に含有される少なくとも2種類以上の有機モノマー分子の重合反応を起こし、共重合高分子膜の成長を行う工程とを少なくとも有することを特徴とする共重合高分子膜の作製方法である。その際、前記混合ガスを減圧下の反応室に供給する工程と、

前記加熱されている下地面上に吹き付ける工程との間に、

前記減圧下の反応室内において、前記混合ガスを反応室内に生成されているプラズマ中を通過させる過程を設けることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法とすることもできる。

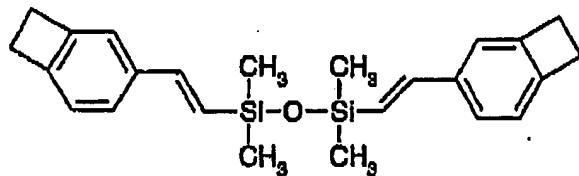
また、本発明の共重合高分子膜の作製方法は、

前記混合ガスを減圧下の反応室に供給する工程において、

前記混合ガス中に含有される、少なくとも2種類以上の有機モノマーについて、その有機モノマー分子相互の相対的含有比率を膜成長の途中で変化させ、

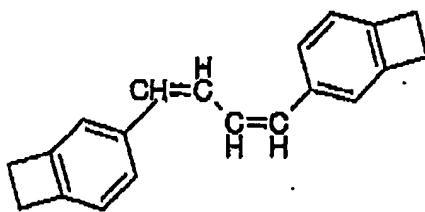
少なくとも、作製される共重合高分子膜の膜厚方向に、前記相対的含有比率を変化させる少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格ユニットの比率で表される面内平均組成を変化させることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法として実施すると好ましい。

上記の構成を有する本発明の共重合高分子膜の作製方法は、例えば、原料として利用する、前記2種類以上有機モノマーのうち、少なくとも、その二つは、下記式(I)：



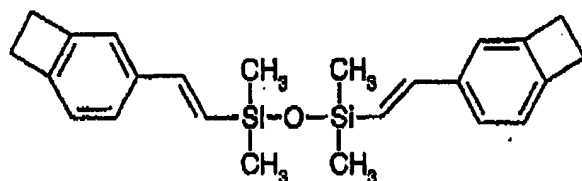
(I) ジビニルシロキサンのビスベンゾシクロブテン

で示されるジビニルシロキサンのビスベンゾシクロブテン モノマーと、下記式(II)：



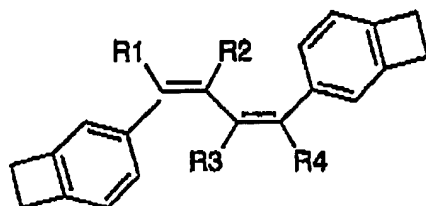
(II) ビスベンゾブテニルブタジエン

で示されるビスベンゾプテニルプタジエン モノマーであることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法とすることができる。また、例えば、原料として利用する、前記2種類以上有機モノマーのうち、少なくとも、その二つは、下記式(I)：



(I) ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン

で示されるジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン モノマーと、
下記一般式(II)：



(II) ビスベンゾプテニルプタジエン誘導体

(式中、R1、R2、R3、R4は、互いに独立して、水素あるいは不飽和炭素水素基を示す)で表されるビスベンゾプテニルプタジエン誘導体 モノマーであることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法とすることもできる。

さらには、例えば、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、開環可能なシクロ環構造と、付加重合可能なエテン-1,2-ジイル(-CH=CH-)構造とを有していることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法とすることができる。

あるいは、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、シリコン原子を含んでいるものであり、また、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、シリコン原子を含んでいないものであることを特徴とする共重合高分子膜の作製

方法とすることができる。同様に、例えば、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、シロキサン結合(Si-O)構造を有していることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法とすることができる。

一方、共重合高分子膜の気相成長を開始する初期においては、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、前記のシリコン原子をその分子内に含んでいる少なくとも1種以上の有機モノマーの供給比率を高くし、その後、かかる有機モノマーの供給比率を低下させる時期を設けることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法として実施することができる。同様に、共重合高分子膜の気相成長を開始する初期においては、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、前記のシロキサン結合(Si-O)構造をその分子内に有している少なくとも1種以上の有機モノマーの供給比率を高くし、その後、かかる有機モノマーの供給比率を低下させる時期を設けることを特徴とする共重合高分子膜の作製方法として実施することができる。

加えて、本発明は、上記の共重合高分子膜の作製方法を利用することで初めて作製が可能となる共重合高分子膜の発明をも提供し、

すなわち、本発明の共重合高分子膜は、下地面上に気相成長方法で作製される共重合高分子膜であって、

少なくとも2種類以上の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子で形成され、また、かかる共重合高分子は前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格が保持された構造を有し、

その膜厚方向において、前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットの比率で表される面内平均組成が連続的に変化する領域を有することを特徴とする共重合高分子膜である。

かかる本発明の共重合高分子膜は、例えば、前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットのうち、少なくとも1種の有機モノマーユニットは、その内部構造として、シロキサン結合(Si-O)構造を有しており、

前記有機モノマーユニットの比率で表される面内平均組成が連続的に変化に伴い、膜厚方向において、膜中に含まれるシロキサン結合（ Si-O ）構造の密度が連続的に変化していることを特徴とする共重合高分子膜とすることができる。その際、例えば、前記膜厚方向において存在する、膜中に含まれるシロキサン結合（ Si-O ）構造の密度の連続的な変化は、膜厚の中央部に比較して、前記下地面と接する共重合高分子膜の下面、ならびに膜の上面付近の領域では、前記シロキサン結合（ Si-O ）構造の密度が相対的に高くするものであることを特徴とする共重合高分子膜とすることもできる。

さらには、前記のいずれかの構成を有する本発明の共重合高分子膜においては、例えば、膜厚の中央部に比較して、下地面と接する共重合高分子膜の下面、ならびに膜の上面付近の領域では、面内平均の共重合高分子の高密度が相対的に高くなっていることを特徴とする共重合高分子膜の形態とすることもできる。

加えて、本発明の共重合高分子膜を半導体装置に応用する際に、より具体的な形態の本発明の共重合高分子膜として、半導体装置を構成する下地面上に気相成長方法で作製されてなる共重合高分子膜であって、

少なくとも2種類以上の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子で形成され、また、かかる共重合高分子は、前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格が保持された構造を有し、

前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットのうち、少なくとも1種の有機モノマーユニットは、その内部構造として、シロキサン結合（ Si-O ）構造を有しており、

少なくとも、膜中に含まれる前記シロキサン結合（ Si-O ）構造の密度の差違により区別される上層、中間層、下層が積層されてなる膜厚方向に層状構造を有し、

前記上層ならびに下層と比較して、中間層においては、前記シロキサン結合（ Si-O ）構造の密度は低く、

かつ、この層状構造を有する共重合高分子膜により、前記半導体装置の銅配線

膜が埋め込まれている形状をとっていることを特徴とする共重合高分子膜とすることができる。

また、半導体装置を構成する下地面上に気相成長方法で作製されてなる共重合高分子膜であって、

少なくとも2種類以上の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子で形成され、また、かかる共重合高分子は、前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格が保持された構造を有し、

前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットのうち、少なくとも1種の有機モノマーユニットは、その内部構造として、シロキサン結合(Si-O)構造を有しており、

少なくとも、膜中に含まれる前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度の差違により区別される上層、中間層、下層が積層されてなる膜厚方向に層状構造を有し、

前記上層ならびに下層と比較して、中間層においては、前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度は低く、

かつ、この層状構造を有する共重合高分子膜の下層により、前記半導体装置のビア銅膜が埋め込まれ、また、中間層および上層により銅配線膜が埋め込まれている形状をとることを特徴とする共重合高分子膜とすることもできる。

付随して、本発明の共重合高分子膜を形成する装置の発明が提供され、すなわち、気相成長法により共重合高分子膜を作製するための装置であって、

前記共重合高分子膜は、少なくとも2種類以上の有機モノマーを骨格とする共重合高分子により構成され、

前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに対して、それぞれ独立に設ける有機モノマーの気化機構と、

前記有機モノマーの気化機構で生成される有機モノマーガスに対して、それぞれキャリアガスを用いて、独立に反応室に供給する機構と、

独立に供給される前記少なくとも2種類以上の有機モノマーを、該反応室に設置されるシャワーヘッドで混合する機構と、

該反応室において、高周波電源と接続された該シャワーヘッドの下にプラズマを形成する機構と、

該プラズマ下に配置されるウエハ加熱機構とを有してなり、

前記加熱機構により加熱されるウエハ表面の下地面上に、前記シャワーヘッドにて混合された、前記少なくとも2種類以上の有機モノマーの混合ガスを吹き付け、吹き付けられた前記混合ガス中に含有される少なくとも2種類以上の有機モノマー分子の重合反応を起こし、共重合高分子膜を形成する装置である。

最後に、本発明は、上記する本発明の共重合高分子膜を利用する半導体装置の発明をも提供でき、

すなわち、本発明が提供する半導体装置は、1つ以上の有機高分子膜を層間絶縁膜として利用する半導体装置であって、

前記層間絶縁膜として設けられている、有機高分子膜の少なくとも1つは、上述してきた構成のいずれかを有する本発明の共重合高分子膜であることを特徴とする半導体装置である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の共重合高分子膜の作製方法の実施に利用可能な、高分子膜成膜装置構成の一例を模式的に示す。

図2は、本発明の共重合高分子膜の作製方法に利用される、液体状の有機モノマーの気化供給に利用可能な気化制御器の構成の一例を模式的に示す。

図3は、本発明の共重合高分子膜の作製方法に利用される、固体状の有機モノマーの気化供給に利用可能な気化制御器の構成の一例を模式的に示す。

図4は、本発明の一実施例において、作製される三層構造の共重合高分子膜における、各層領域の共重合高分子の構造を模式的に示す。

図5は、本発明の共重合高分子膜を、層間の絶縁分離用の絶縁膜層に利用し、多層銅配線を達成している半導体装置の一例を模式的に示す断面図である。

図6は、本発明の共重合高分子膜の作製方法に利用される、MVP法の原理を説明する図である。

なお、上記図1～図9に示す各装置を構成する種々の部品類は、下記する符号により表記する：

- 1 反応室、 2 反応室加熱ヒータ、 3 配管加熱ヒータ、
- 4 共重合高分子膜、 5 半導体基板、 6 基板加熱部、
- 7 シャワーヘッド、 8 真空ポンプ、
- 9 RF電源、 10 マッチング・ボックス、
- 11 RFケーブル、 12a、12b アース線、
- 14 冷却トラップ、 15 廃液配管、 16 排気配管、
- 17 バルブ、 18A、18B バルブ、
- 19A 気化モノマーA、 19B 気化モノマーB、
- 20A 排気気化モノマーA、 20B 排気気化モノマーB、
- 21 気体流量制御器、 21 クリーニングガス、
- 22A 有機モノマーA、 22B 有機モノマーB、
- 23A 有機モノマーAタンク、 23B 有機モノマーBタンク、
- 24A 洗浄溶剤A、 25A 洗浄溶剤Aタンク、
- 26A キャリアガスA、 26B キャリアガスB、
- 27 圧力送出ガス、
- 28A 有機モノマーA用液体流量指示器、
- 29A 洗浄溶剤A用液体流量指示器、
- 30A 気化制御器A、 32A 気化室、 34 ヒータ、
- 31A 気体流量制御器A、 35A 気化制御バルブA、
- 36A 洗浄溶剤制御バルブA、 37A 気化制御器A内バルブ、
- 38A 気化原料A供給配管、 39A 気化原料A排気配管、
- 40A キャリアガスA供給配管、
- 31B 気体流量制御器B、 33B 気体流量指示器B、
- 38B 気化原料B供給配管、 39B 気化原料B排気配管、
- 40B キャリアガスB供給配管、
- 41A、41B～48A、48B バルブ、

61 気化モノマーA供給システム、 62 気化モノマーB供給システム；

図5に示す断面図中、種々の構成は、下記する符号により表記する：

- 81 シリコン基板、 82 MOSFET、
- 83 銅コンタクトプラグ、 84 無機層間絶縁膜、
- 85 第1層目銅配線、 86 ビア、
- 87 第2層目銅配線、 88 ビア、
- 89 第3層目銅配線、 90 銅拡散バリア膜、
- 91 第1の配線絶縁膜、
- 91a, 91c DVS-BCB膜、
- 91b、 DVS-BCB/BBB共重合高分子膜、
- 92 第2の配線絶縁膜、
- 92a, 92c DVS-BCB膜、
- 92b DVS-BCB/BBB共重合高分子膜、
- 93 第3の配線絶縁膜、
- 93a, 93c DVS-BCB膜、
- 93b BBB高分子膜。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、有機絶縁膜として利用可能な有機高分子膜を、例えば、上でその原理を説明したMVP法、なかでも、プラズマ重合法などの手段を更に発展させた気相成長法を利用して作製する際、重合反応が可能な原料として、複数の有機モノマーを用いることにより、複数のモノマーに由来する骨格ユニットを含む高分子構造の採用が可能となり、従来、単一種の原料モノマーを用いていた際には、到底達成することができなかった、幅広い機能性を有する有機高分子膜を得ることが可能となった。また、気相成長による成膜工程中に、混合ガスとして供給する各原料の供給量の制御を、その複数の原料モノマーそれぞれに対して独立に制御することにより、成膜される膜厚方向において、共重合高分子膜の構造、具体的には、それを構成する原料モノマーに由来する骨格の含有比率（組成）

を、広い範囲で制御することが可能となる。その結果、シリコン酸化膜をはじめとする半導体材料と接する界面、例えば、成膜開始時に下地となる半導体材料表面に形成される共重合高分子膜は、その構造（組成）を、かかる半導体材料との密着性に大きな貢献を果す有機モノマーユニットの比率が高いものとする事で、この界面の密着性を向上させることができる。同様に、成膜終了時にも、その後、かかる共重合高分子膜表面に設ける半導体材料との密着性に貢献する有機モノマーユニットの比率が高い組成（構造）とすることで、かかる共重合高分子膜を下地として、堆積形成される、上部の半導体材料層との界面における密着性を向上させることができる。その一方では、共重合高分子膜の中間部においては、前記の膜下端（下層部）、表面（上層部）とは、その構造（組成）を変えて、構造的に低密度化を促進する有機モノマーユニットの比率が増したものとすることにより、かかる中間部に形成される共重合高分子の実効的な誘電率を低減させることが可能となる。単一のモノマーを利用する場合に対して、構造的に低密度化を促進する有機モノマーユニットの導入により、例えば、嵩密度を10%～55%程度低減させることも可能となる。従って、下地の半導体材料との界面ならびに、かかる高分子膜表面に設ける上部の半導体材料層との界面では、それら半導体材料に対する優れた密着性を維持しつつ、共重合高分子膜全体としては、実効的な誘電率を低減させることが可能となる。

また、本発明では、共重合高分子膜を作製する際に用いる、原料の有機モノマーは、少なくとも2種類以上の有機モノマーであり、各有機モノマーは、少なくとも他の1種の有機モノマーと重合して、共重合構造を形成することは勿論であるが、その少なくとも2種類以上の有機モノマーは、その有機モノマーを単独で用いても、それぞれの有機モノマー骨格から構成されるホモ高分子膜の形成が可能なものを利用することにも特徴である。例えば、2種類の有機モノマーAと有機モノマーBとは、その間で共重合させることはできるとともに、有機モノマーAあるいは有機モノマーBを単独で用いた際にも、それぞれの有機モノマー自体で重合が進むため、かかる2種類の有機モノマーAと有機モノマーBの比率を大幅に変化させても、有機モノマーAと有機モノマーBとの重合反応以外に、有機

モノマーA自体の重合反応、あるいは、有機モノマーB自体の重合反応に由来する局所的な構造が導入され、供給された2種類の有機モノマーAと有機モノマーBの供給比率を反映する組成比率の共重合高分子が得られる。

以下に、本発明をより詳細に説明する。

まず、本発明の方法を実施する際に利用される成長装置の一例を、その概要を模式的に示す図1を用いて説明する。反応室1は、真空ポンプ8により減圧されており、反応室1の内部には基板加熱部6が設けられる。共重合高分子膜をその上に作製する下地として、半導体基板5が基板加熱部6上に固定される。原料とする、有機モノマーAと有機モノマーBは、それぞれ気化供給システム61、62内において気化され、その蒸気はキャリアガスとともに気化原料供給配管38A、38B、バルブ18A、18Bを介して反応室1へ供給される。反応室1に達するまで、気化原料供給配管38A、38Bの管壁は、備えられているヒータ3により加熱され、配管内を通過する有機モノマーA、有機モノマーBの分圧が、その配管壁の温度における各平衡蒸気圧よりも、常に低くなる温度に維持されている。それぞれがキャリアガスとともに輸送された、有機モノマーAと有機モノマーBの蒸気は、反応室1内のシャワーヘッド7へ供給されて混合された後、基板4の表面に吹き付けられる。一方、シャワーヘッド7と基板加熱部6との間には、マッチング・ボックス10を介して、RF電源9からRF電力が印加され、プラズマが誘起されている。従って、有機モノマーAと有機モノマーBの分子は、ともに、発生しているプラズマ空間を通過する際、励起を受け、活性化がなされた状態で基板表面に到達する。その後、基板加熱部6により加熱されている基板5の表面に吸着し、予め活性化がなされている有機モノマーAと有機モノマーBの分子は、さらに熱エネルギーが付与される結果、速やかに共重合反応を起こし、半導体基板5表面上に共重合高分子絶縁膜4が成長する。

また、プラズマにより活性化がなされている有機モノマーAと有機モノマーBの分子は、基板表面に付着した後、その一部は再離脱する。しかし、「再離脱」と「重合反応」は、互いに競争関係にあるため、この「再離脱」の確率は、熱的過程だけを用いる場合（「MVP法」）においては、より顕著になり、複数のモノ

マーを用いる際、各モノマーの再離脱確率が異なるため、共重合高分子内における含有比率の制御は、各モノマーの再離脱確率をも考慮した上で、供給量比率をより広い範囲内で制御することで可能となる。それに対して、「プラズマ重合法」では、予め活性化がなされている有機モノマーAと有機モノマーBの分子は、吸着すると、速やかに共重合反応を起こすことが可能となっている。従って、「再離脱」の影響は僅かとなり、共重合高分子内における含有比率の制御は、より容易なものとなる。この利点から、本発明では、「プラズマ重合法」を応用することがより望ましい。

さらに、場合によっては、プラズマによる活性化を行う間に、一部の活性化されたモノマー同士が気相で重合し、ダイマーやトリマーとなり、基板の表面に吸着することもある。この場合でも、各気体分子のモビリティの大きい減圧下で有機モノマーAと有機モノマーBとの混合がなされており、生成するダイマーやトリマーも、その混合比率に比例したものとなるので、結果的には、有機モノマーAと有機モノマーBとが均一に配合された共重合高分子絶縁膜が得られる。あるいは、平衡蒸気圧（飽和蒸気圧）が桁違いに異なる複数のモノマーを用いる際には、上記の再離脱確率の差違の影響をより被り易いが、意図的にプラズマ中で一部共重合反応を生じさせてダイマーやトリマーを形成させると、これらダイマーやトリマーの平衡蒸気圧（飽和蒸気圧）はモノマーより格段に小さなものとなり、再離脱の影響を排除することも可能となる。例えば、各モノマーの平衡蒸気圧（飽和蒸気圧）間に、3桁程度の差違がある場合であっても、前記の手段を応用すると、再離脱確率の差違を実質上無いものとでき、その際、表面上で形成される共重合高分子絶縁膜自体の面内の組成分布（バラツキ）も実用上の問題が無いものとなる。この付随的な利点からも、本発明の方法を広い範囲に適用する上では、「プラズマ重合法」を応用することが望ましい。

なお、利用される有機モノマー複数種は、基板表面に混合ガスとして吹き付けるが、その際、基板表面のいずれの部分でも、吹き付けられる混合ガス中に含有される有機モノマー複数種の比率は同じとすることが必要である。その均一混合は、上記のように、反応室1内に設けるシャワーヘッド7における混合など、反

反応室1内において均一混合を行うこともでき、また、反応室1内に導入されるまでに、その流路途中で、予め均一混合を終えた後、反応室1内に導入することもできる。この流路途中で、予め均一混合を行う手段としては、図1に示す配管流路を合流させる方法の他、ミキシングチャンバーを設け、そのチャンバー内にガスが滞留する間に混合を果す方法を採用することもできる。

なお、未反応の原料モノマーは、反応室1は真空ポンプ8により減圧されており、また、その壁面も気化原料供給配管38A、38Bと同様に保温されているので、壁面上に付着・凝集することなく、気体状態のまま、ヒータにより加熱されている配管排気配管16を経て冷却トラップ14へ到達する。冷却トラップ14内では、トラップ面の温度が十分に低いため、気体状の原料モノマーA、Bはともに、そのトラップ面上に凝集し、冷却トラップ14内で液化あるいは固化を起こす。その結果、未反応の原料モノマーは、冷却トラップ14内で回収・除去され、排気ポンプ8には、原料モノマーが除去されたキャリアガス、プラズマ生成に利用されたガスのみが送られる。

図2は、本発明に利用する有機モノマーが液体である際、液体状の有機モノマーを気化し、キャリアガスとともに供給する気化供給システムの構成を模式的に示図である。有機モノマーAタンク23Aから、気化制御器において気化され、反応室へ供給される直前までを示す。なお、以下の説明では単量体である有機モノマーを例に説明するが、二量体である有機オリゴマーでも、その原理は同様である。有機モノマーA 22Aは、バルブ46A、液体流量指示器A 28A、バルブ49Aを介して気化制御器A 30Aに供給される。さらに、有機モノマーA用液体流量指示器28Aからフィードバック制御されている気化制御バルブA 35Aと気化制御機A内バルブ37Aを介し、気化室A 32Aに供給される。一方、キャリアガスA 26Aはバルブ45Aを経て、気化制御器30Aへ供給される。したがって、気化室A 32Aの直前で液体原料モノマーA 22AとキャリアガスA 26Aは混合される。キャリアガスAと混合状態で気化室A 32Aへ供給される液体原料モノマーA 22Aは、ヒーター34Aにより受ける熱エネルギーにより加熱され、また、気化室32Aは減圧されているの

で、連続的に気化する。すなわち、気化熱として消費される熱エネルギー、ならびに、急激な圧力減少によるキャリアガスの体積膨張による冷却作用は、ヒーター34Aによる加熱で供給される熱エネルギーにより補完がなされている。従って、気化された原料モノマーAは、そのガス温度は上昇された上で、ヒーター3で保温されている気化原料供給配管38A、バルブ18Aを介して反応室1へ供給される。

図3は、本発明に利用する有機モノマーが固体である際、有機モノマー蒸気を発生させ、供給するシステム（気化供給システム）の構成を模式的に示す図である。キャリアガス26Bが供給される有機モノマーBタンク23Bから、反応室への供給に利用される気化原料供給配管38Bまでを示す。なお、以下の説明では、単量体である有機モノマーを例に説明するが、二量体である有機オリゴマーでも、その原理は同様である。キャリアガスB 26Bは、気体流量制御器31Bにおいて流量を制御されながら、バルブ45Bを介して有機モノマーBタンク23Bへ供給される。有機モノマーBタンク23Bは、一定温度に加熱されている。この温度は、有機モノマーBが溶融状態から気化して、あるいは固相状態から昇華して、十分な飽和蒸気圧が得られる温度に選択される。気化したモノマーB蒸気は、供給されるキャリアガスBに混合され、バルブ46B、気体流量指示器B 33B、バルブ43Bを介して、気化原料供給配管38Bへ供給される。さらに、バルブ41Bを介して反応室1へと供給される。その際、有機モノマーBタンク23B内では、キャリアガスB中に含まれる有機モノマーB気体分子の分圧は、その温度における平衡蒸気圧（飽和蒸気圧）と実質的に等しくなり、単位時間当たりの有機モノマーBの供給量は、キャリアガスB流量により決定される。

以上のように、原料に用いる有機モノマーは、常温で液体でも、固体であっても、それに応じて、適切な気化供給システムを選択することで、反応室へ、気体状態の有機モノマーを、目的とする供給量に速やかに変化させつつ、供給することが可能である。なお、仮に、常温で既に気体状態となっている有機モノマーを利用できる場合には、通常の気体原料ガスと同様の供給形態をとればよい。なお、

本発明において、有機モノマーの供給に用いられるキャリアガスには、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス等、混入する有機モノマーに対して不活性なガスを適宜使用することができる。

本発明の共重合高分子膜の作製方法においては、利用される有機モノマーは、その単独の有機モノマーであっても重合反応を生じるものあり、かつ、少なくとも、他の1種の有機モノマーとも重合反応を生じるものである限り、いずれのものも利用可能であるが、その重合反応に関与する活性構造として、開環可能なシクロ環構造と、ビニレン基などの付加重合可能なエテン-1, 2-ジイル ($-CH=CH-$) 構造とを有しているものは、その間で重合を起こし、単独の有機モノマー間でも容易に重合反応を行え、適するものの一つである。その他、半導体装置内で使用する絶縁膜に応用する上では、作製される共重合高分子膜は、他の半導体材料に対する密着性を有するものであることが望ましく、かかる密着性を付与する構造、例えば、シリコン原子を含む構造、より具体的には、シロキサン結合 ($Si-O$) の構造を有することが望ましい。その観点では、利用される有機モノマーのいずれかに、その分子内にシリコン原子を含むもの、あるいは、シロキサン結合 ($Si-O$) の構造を有するものを利用することで、作製される共重合高分子膜に、密着性を付与する構造を導入することが可能となる。例えば、下地表面上に成膜を開始する際、その成膜初期において、利用する複数種の有機モノマーのうち、分子内にシリコン原子を含むもの、あるいは、シロキサン結合 ($Si-O$) の構造を有するものについて、その供給比率を高くすると、その界面においては、シリコン原子、あるいは、シロキサン結合 ($Si-O$) の構造の面密度を高くした共重合高分子の成長がなされ、密着性をより高いものとできる。

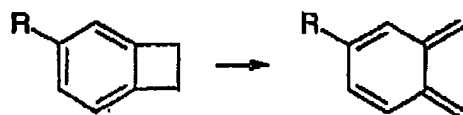
実施例

以下に実施例を示して、本発明をより具体的に説明する。なお、これらの実施例は、本発明にかかる最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明はこれら実施例により限定を受けるものではない。

(第1の実施例)

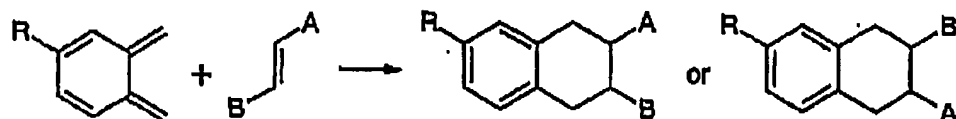
以下、有機モノマーAに式(I)のDVS-BCBモノマー(ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマー)を用い、有機モノマーBに式(II)のBBBモノマー(ビスベンゾブテニルブタジエンモノマー)を用い、これらの気化混合ガスから、DVS-BCBガスとBBBガスの共重合高分子膜成膜にいたる一連のプロセスを説明する。

DVS-BCBモノマーおよびBBBモノマーには、重合反応に関与する構造として、ベンゾシクロブテン基とエテン-1,2-ジイル基($-\text{CH}=\text{CH}-$; ビニレン基)が含まれている。その重合過程は下記の経路で進行すると考えられる。まず、下記化学式(V)に示す反応が起こり、ベンゾシクロブテン基の炭素4員環が開環して、隣接する2つのアルキリデン構造($\text{CH}_2=$)が形成する。



反応式(V) ベンゾシクロブテン基の開環反応

次いで、隣接する2つのアルキリデン構造($\text{CH}_2=$)となった開環部と、エテン-1,2-ジイル基($-\text{CH}=\text{CH}-$)との反応により、6員環構造が形成され、下記化学式(VI)に示す重合反応が進行する。

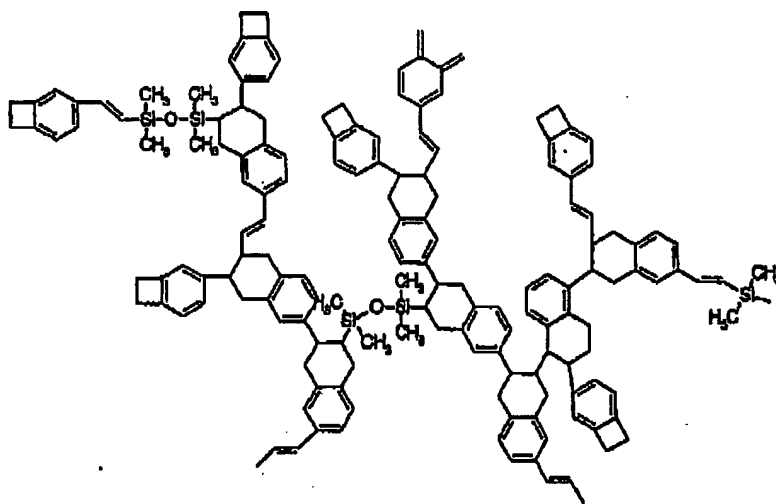


反応式(VI) ベンゾシクロブテン基の開環部とビニレン構造との重合反応

なお、DVS-BCBモノマーおよびBBBモノマーは、それぞれ、その分子内にベンゾシクロブテン基およびエテン-1,2-ジイル基($-\text{CH}=\text{CH}-$; ビニレン基)を有しているため、それぞれ、単独で用いた際にも、そのモノマーを骨格とするホモ高分子膜、すなわち、DVS-BCBポリマー膜あるいはBBBポリマー膜が成長する。なお、DVS-BCBモノマーの分子内には、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}$)を有する構造が含まれており、一方、BBBモノマーには、

かかる構造は存在していなお。このシロキサン構造は、重合反応後にも、保持されており、また、半導体材料表面に作用して、密着性に大きな貢献をしめす。

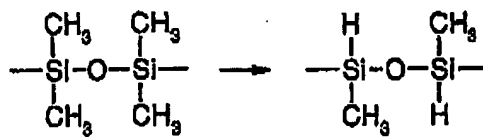
前記のベンゾシクロブテン基とビニレン構造との間で起こる、開環・付加の反応は、加熱のみでも生じるが、予めプラズマエネルギーにより、例えば、ベンゾシクロブテン基部分を励起した状態とすると、少ない熱的エネルギーを加えるのみで、その反応を進行させることが可能となる。従って、これらDVS-BCBモノマーガスとBBBモノマーガスとの混合ガスを、基板に吹き付ける直前に、プラズマ中を通過させ、プラズマエネルギーによって活性化を行うことで、加熱されている基板上に達した際、その熱的エネルギーによって、ベンゾシクロブテン基の開環反応と、それに続く、ビニレン構造との付加的環形成反応は速やかに進行して、下記式(VII)：



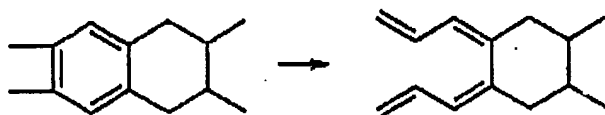
(VII) : DVS-BCB/BBB共重合高分子膜

で示されるような、網目構造をとるDVS-BCBとBBBとを骨格とする共重合高分子膜(DVS-BCB/BBB共重合高分子膜)が形成される。なお、図中には未開環のシクロブテン環が複数存在しているが、実際には十分な共重合反応が生じ未反応のシクロブテン環はFTIRスペクトルで確認できない程度である。さらに、シロキサン構造中のSi-CH₃結合がSi-H結合へと置換され

たり、ベンゼン環の一部が開環した構造が認められる場合もある。実際には、プラズマによる活性化後、熱的な過程では、シクロブテン環の開環とビニレン基の付加・挿入以外の反応も生じており、これら中心的な反応と並行して、下記する種々の中間活性種を経由する、プラズマによる活性化と基板加熱による熱的な過程による共重合反応も進行しているものと考えられる。



メチル基の水素置換



ベンゼン環の開環

この反応の特徴は、原料モノマー以外の分子が重合反応に関与せず、また重合反応による副生成物が形成されないことにある。DVS-BCBモノマーとBBBモノマーはともに、気相中で予め混合されるため、基板面上に吸着した後の表面拡散速度も大きく、ほぼ、理想的に両者が混合された共重合高分子膜が得られる。なお、得られるDVS-BCB/BBB共重合高分子膜は、DVS-BCBモノマーガスとBBBモノマーガスのモル供給量が等しい際には、DVS-BCBモノマーのみから得られるホモ高分子膜と比較して、シロキサン構造(---Si---O---Si---)の含有密度は半分となる。このシロキサン構造は、例えば、下地のシリカ膜との密着性や高分子膜の機械強度の向上には適しているものの、それ自体、シリコン原子と酸素原子を含むため、その分極率は大きく、誘電率の低減を阻む要因となる。例えば、プラズマ重合DVS-BCB高分子膜の比誘電率(K)が2.6であるのに対し、DVS-BCB/BBB共重合高分子膜(50%:50%)では $K=2.4 \sim 2.2$ となる。さらに、BBBの比率が100%となると、 $K=2.0 \sim 1.8$ 程度になる。

DVS-BCBモノマーガスとBBBモノマーガスを用いた共重合高分子膜成膜プロセスを、図1に示す共重合高分子膜の成長装置を用いる場合を例にとり、詳しく説明する。ここで、有機モノマーAに、ジビニルシロキサンプスベンゾシクロブテンモノマー(DVS-BCBモノマー)を用い、有機モノマーBに、ピスベンゾブテニルプタジエン(BBB)モノマーを用いた場合について示す。キャリアガス26、パージガスおよび圧力送出ガス27は、いずれもヘリウム(He)である。反応室内のクリーニングに利用するクリーニングガス21は、NF₃と酸素、あるいはSF₆と酸素あるいはオゾンの混合気体である。また、CF₄やC₂F₆といったフルオロカーボンガスと酸素あるいはオゾンの混合気体を用いてもよい。有機モノマーの気化に関しては、ここではDVS-BCBモノマーのみを詳細に説明する。

まず、共重合高分子膜の成長装置(図1)の気化制御器の初期状態では、気化制御器30内のバルブ37、バルブ41およびバルブ49を“開”とし、排気ポンプ14で、反応室1、排気配管16、廃液配管15、気化室32、気化原料供給配管38を真空引きする。気化温度は、有機モノマーの必要供給量を確保するために必要な温度が望ましいが、気化させる有機モノマーを気化室へ供給する配管部において、有機モノマー自体の分解や重合等の変質、それに起因する配管の閉塞等を伴わない温度であることが必要である。また、ヒータ3により加熱される気化原料供給配管38などの配管部材は、それらの加熱温度に耐えられるものとする。こと、あるいは、加熱温度を用いる配管部材の耐熱温度範囲に設定すること可能な条件を選択することが必要である。また、加熱されている配管の温度は、配管各所に設置された熱電対によりモニターし、常に設定温度となるよう配管加熱ヒータの出力を制御する。図2に示す、気化供給システムのバルブ45を“開”とし、キャリアガス供給配管40よりキャリアガス(He)26を気体流量制御器91を介して気化制御器30に供給し、さらに気化原料供給配管38、18を介して反応室1に流し、排気配管16を介して排気ポンプ14で装置外に排気する。ここ工工程では、気化温度を210℃に加熱する。また、Heキャリアガス流量500sccmとした。この条件では、気化制御器の全圧Pは、7Torrで

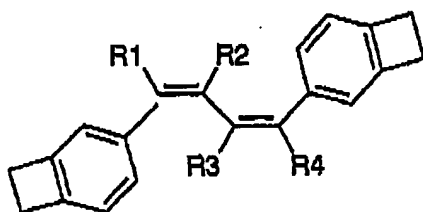
あり、反応室1内圧は2.0 Torrであった。また、反応室1内に設置された基板加熱部6により、半導体集積回路が形成されたシリコン基板（半導体基板）5を400℃に加熱した。なお、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーを用いる場合、成膜時の基板加熱温度は、200℃～450℃の範囲に選択するのが適当である。

図2に示すような有機モノマー気化供給システム61、62により、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーは、それぞれHeキャリアガスとともに、それぞれの気化原料供給配管38A、38Bを介し反応室1へ供給され、混合される。反応室1内のシャワーヘッド7において、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーを含む混合ガスを分散させて、基板5表面に吹き付ける。このシャワーヘッド6には、接地されている基板加熱部6表面に対して、18.56MHzのRFパワーが印加されており、シャワーヘッド7下に、キャリアガスに用いているHeのプラズマを発生させた。その際、RFパワーは、100W以下、好ましくは50W以下とし、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーの分子内に存在する重合基（ペンゾブテン炭素4員環またはビニレン基）の活性化のみを行う程度のプラズマエネルギーに留めることが肝要である。DVS-BCBモノマーとBBBモノマーの混合ガスは、かかるHeプラズマを通して半導体基板5上に吹き付ける間に、含まれるモノマーの活性化がなされる。400℃に加熱された基板表面上で、予め活性化されているDVS-BCBモノマーとBBBモノマーは、共重合反応を起こし、DVS-BCBモノマーとBBBモノマー由来の骨格ユニットで構成される共重合高分子膜（有機絶縁膜）が形成される。この際、排気配管16には、未反応のDVS-BCBモノマーおよびBBBモノマーが含まれているキャリアガスが達するが、排気ポンプの前に挿入されている、冷却により20℃程度に冷やされた冷却トラップ14にて、含有されていたDVS-BCBモノマーとBBBモノマーは再液化され、排気ポンプ8には入り込まない。延べ供給量が所定量に達するまで、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーを供給して、成膜を継続した後、それぞれの供給を停止し、反応室内の半導体基板5を取り出す。

ここで、成膜時のDVS-BCBモノマーガスとBBBモノマーガスの相対供給量比を変化させることで、その間に成膜される膜厚方向に、DVS-BCBとBBBのユニットの含有比率の変化した、すなわち、構造（組成）が変化した共重合高分子膜が得られる。例えば、重量流量換算で流速0.15 g/分のDVS-BCBモノマーのみを30秒間供給し、その後DVS-BCBモノマーとBBBモノマーを同時に重量流量換算でそれぞれ流速0.15 g/分と0.10 g/分で1分間供給した。その後、BBBモノマーの供給を停止し、重量流量換算で流速0.15 g/分のDVS-BCBモノマーのみを30秒間供給した。あるいは、DVS-BCBモノマーの供給量を0.15 g/分一定とし、BBBモノマーの供給速度を最初の30秒間で0 g/分から0.1 g/分へ増加させ、その後、この0.1 g/分に1分間保ち、その後の30秒間で、0.1 g/分から0 g/分へ減少させることもできる。いずれの場合も、相対供給量比の変化に従って、含有されるDVS-BCBとBBBの骨格ユニットの相対的な密度比が連続的に変化した共重合高分子膜が得られる。

図4に示されるように、得られた高分子膜では、それぞれ、その上下の界面に近い領域ではDVS-BCBの骨格ユニットの含有率が相対的に高い、組成に差違により三層構造となった共重合高分子膜となる。この三層構造では、DVS-BCBの骨格ユニットの含有率が相対的に高い上層部と下層部では、例えば、下地面との界面には、DVS-BCBの骨格ユニットに由来するシロキサン構造の面密度が高くなっており、他の半導体材料との密着性に優れた共重合高分子膜となっている。また、上層部と下層部以外の、中間層の部分は、DVS-BCBモノマーに対するBBBモノマーの供給量比を増やすことで、相対的に、DVS-BCB骨格は少なく、BBB骨格を多く含んだ、DVS-BCB/BBBの共重合高分子膜が得られる。このBBB骨格を比較的に多く含む中間層部を有する共重合高分子膜では、膜中に含まれる、酸素とシリコンを有するシロキサン構造の密度は非常に少ないものとなり、また、相対的に嵩密度も小さくなり、結果として、BBB骨格を含まないDVS-BCBのホモ重合膜に比べて、低い比誘電率が得られる。なお、図4では、説明のために、構造の異なる3種の膜からなる積

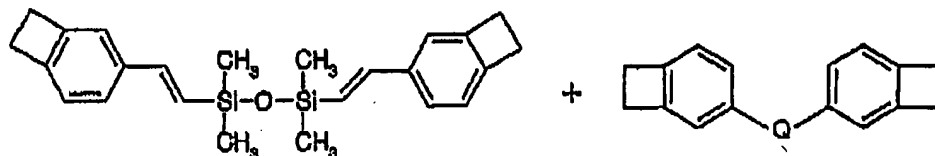
層膜であるかのような表記をしているが、実際には、成膜を継続した状態で、各モノマーの供給量をそれぞれ独立に制御しつつ、連続的に供給量を変化させているので、各層の間でも共重合鎖は連続し、その組成が連続的に変化している、全体としては一体の共重合高分子膜となっている。また、急激な供給量の変化を行うことで、その過渡的な組成変化域を急峻とした構造とすることも可能である。この例では、有機モノマーBとして、BBBモノマーを用いたが、例えば、BBモノマーに代えて、下記一般式(III)：



(III) 不飽和炭素水素基付加BBBモノマー誘導体

(式中、R1、R2、R3、R4は、それぞれ独立に、水素または不飽和炭化水素基を表す)で示される、BBBモノマーのブタジエン-1,4-ジイル基(—CH=CH—CH=CH—)に、さらに、不飽和炭化水素基が付加されたBBBモノマー誘導体を用いることもできる。

なお、第1の実施例では、有機モノマー原料として、ともに、ベンゾシクロブテン環とビニレン基構造を有するDVS-BCBモノマーとBBBモノマーの組み合わせを示したが、このBBBモノマーの代わりに、下記する一般式(VII)：



(VII) DVS-BCBと共重合反応可能なビスベンゾシクロ誘導体

に示すように、ベンゾシクロブテン環を二つもつ構造のモノマーであれば、DV

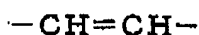
S-BCBモノマーと組み合わせる他の有機モノマー原料として用いることができる。

上記の一般式(VIII)に示すビスベンゾシクロ誘導体中のQとして、利用可能な二価の基の一例を以下に示す。

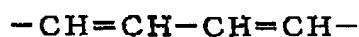
(1) エチル基 あるいは不飽和炭化水素鎖



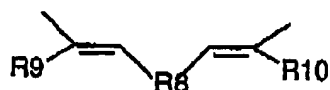
(2) ビニレン基 (エテン-1, 2-ジイル基)



(3) ブタジエン-1, 4-ジイル基

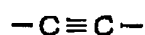


(4) アルカジエーン-ジイル型の基

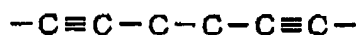


(式中、R8は不飽和炭化水素基を、R9、R10は、水素又は不飽和炭化水素基を表す)

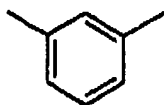
(5) エチンジイル基



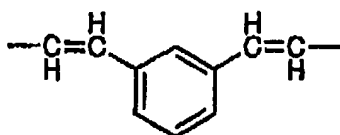
(6) ヘキサ-1, 5-ジイン-1, 6-ジイル型の基



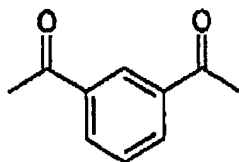
(7) m-フェニレン基



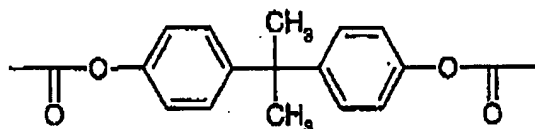
(8) 1, 3-ジビニルベンゼン-β, β'-ジイル基



(9) ベンゼン-1, 3-ジカルボニル基



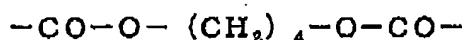
(10) 2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ビスオキシカルボニル基



(11) ヘプタン-1, 7-ジアミノカルボニル基



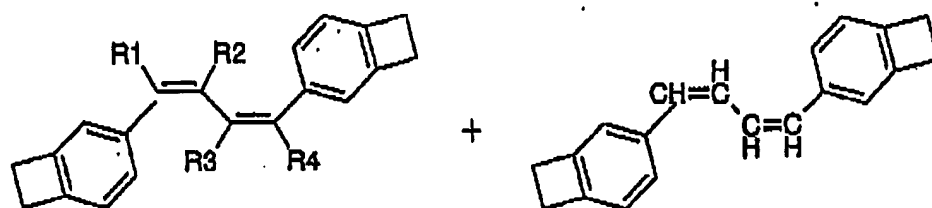
(12) ブタン-1, 4-ジオキシカルボニル基



このように、本発明の作製方法では、複数の有機モノマーガスを原料として使用し、成膜時にその供給量を独立かつ連続的に制御することで、膜厚方向において、連続的に構造（組成）を変化させることができる。その利点を利用すると、作製される共重合高分子膜と他材料との界面においては、その密着性と膜機械強度に優れたものとし、それに続いて、実効的比誘電率の低い共重合高分子膜を連続して作製することができる。加えて、減圧下での気相成長法を用いているため、有機モノマーの拡散速度、移動度が大きく、複数のモノマーガスが理想的に混合した状態で、下地表面に吹き付けることができ、その表面上に形成される共重合高分子膜の面内の組成（構造）は均一化された上で、膜厚方向においては、連続的に構造（組成）が変化している高分子膜をえることができる。

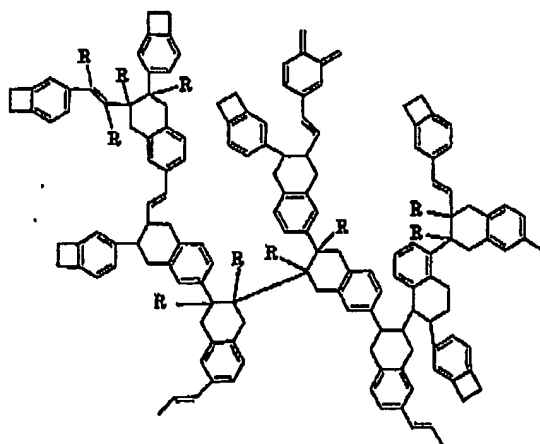
なお、ここではDVS-BCBモノマーとビスベンゾシクロ誘導体との共重合反応を例にとって説明したが、異なる種類のビスベンゾシクロ誘導体を複数用いても、同様に、それら複数種のモノマーを骨格とする共重合高分子膜を得られることは勿論のことである。例えば、上記一般式(III)の不飽和炭化水素付加BBBモノマーと式(II)のBBBモノマーとの共重合反応による、共重合高分子膜の気相成長に適用することも可能である。勿論、その場合、得られる共重

合高分子膜には、シロキサン構造は含まれない。一般式 (I I I) の不飽和炭化水素付加 B B B モノマーを単独で用いた場合、B B B モノマーを単独で用いる場合と比較して、得られる高分子膜は、より高密度の低いものとなり、従って、より実効的比誘電率の小さい高分子膜となる。例えば、R 3、R 4、R 5 および R 6 のすべてをメチル基とした場合、B B B モノマーを単独で用いた場合と比較して、得られる高分子膜では、その比誘電率は 2 5 % 低減する。なお、下記する：



不飽和炭素付加 B B B モノマーと B B B モノマーとの共重合反応

一般式 (I I I) の不飽和炭化水素付加 B B B モノマーと式 (I I) の B B B モノマーと原料モノマーの組み合わせの共重合反応を利用する系においては、下記の式 (I X)：



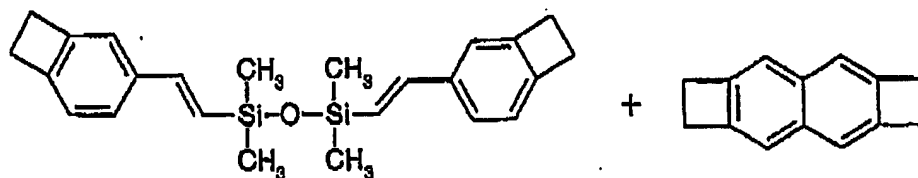
不飽和炭化水素付加 B B B モノマーと B B B モノマーとの共重合高分子膜

で示される構造の共重合高分子膜となるが、その成膜中に、両者の相対的な供給量比を連続的に変化する際、気相成長される共重合高分子膜は、その膜厚方向に

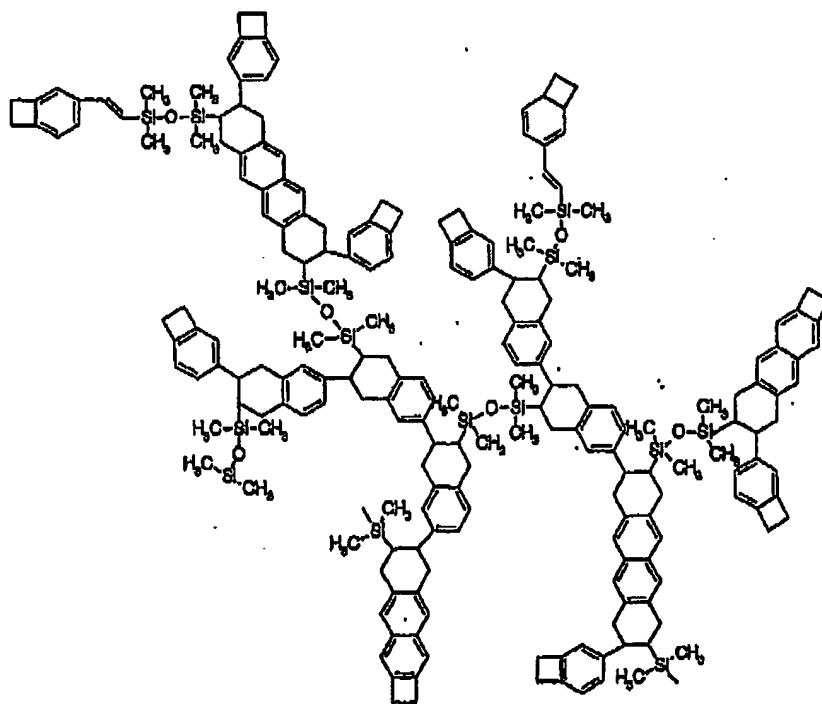
嵩密度が連続的に変化している膜が得られる。

(第2の実施例)

この例では、原料の有機モノマーとして、下記する：



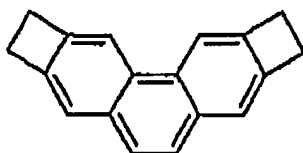
DVS-BCBとナフタレンジシクロブテン (NCB) の共重合高分子反応
DVS-BCBモノマーとナフタレンジシクロブテン (NCB) モノマーとの組み合わせを選択して、DVS-BCBとNCBとの共重合高分子膜の成膜について説明する。このNCBも、その分子内に2つのシクロブテン環構造を有しており、このシクロブテン環構造と、DVS-BCBモノマーのビニレン基部分との間で、上で説明した開環、付加反応による、6員環形成の反応が生じ、下記式(X)：



(X) DVS-BCB/NCBの共重合高分子

に示される、DVS-BCBとNCBとの共重合高分子膜を、上記の第1の実施例において説明したプラズマ重合法に準じて、気相成長することができる。

なお、ナフタレンジシクロブテン (NCB) は、常温では固体であるため、その気化には、図8に示す構成の気化供給システムを利用した。また、NCBの代わりに、下記式 (XI) :

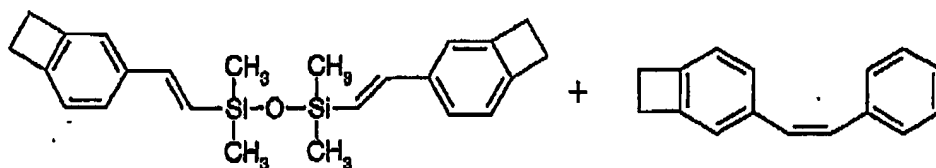


(XI) : フェナントレンジシクロブテン

で示されるフェナントレンジシクロブテンなど、分子内に縮合しているベンゼン環数が増したものを用いる場合でも、その気化が可能で、所望の平衡蒸気圧を得ることが可能である限り、同じ方法で、それら縮合環化合物モノマーとDVS-BCBとの共重合高分子膜を成長することもできる。

(第3の実施例)

この例では、原料の有機モノマーとして、下記する：



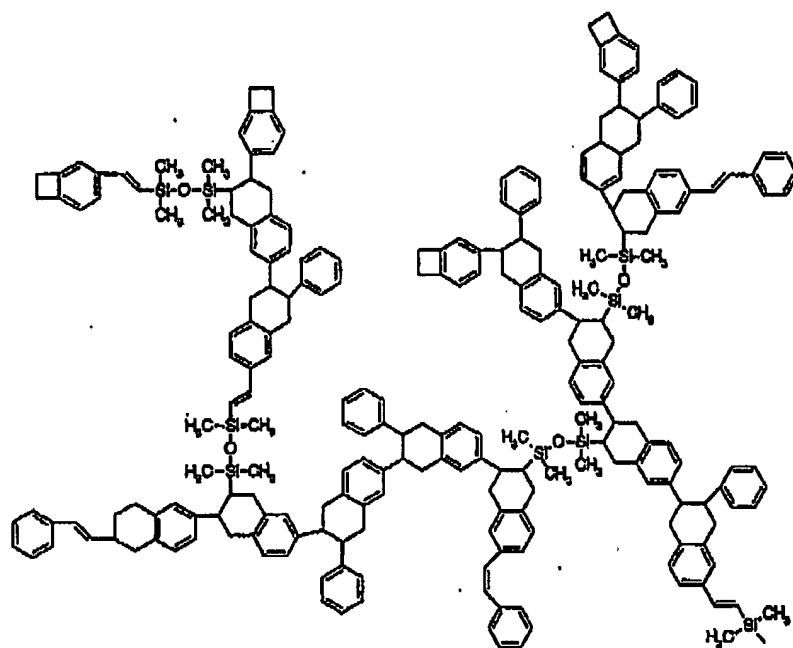
DVS-BCBとBV-BCBの共重合高分子反応

DVS-BCBモノマーとベンゾビニルベンゾシクロブテン (BV-BCB: (2-フェニルビニル) ベンゾシクロブテン) モノマーとの組み合わせを選択して、DVS-BCBとBV-BCBとの共重合高分子膜の成膜について説明する。このBV-BCBも、その分子内に、シクロブテン環構造と、ビニレン基構造とを有しており、単独でも、その間で、開環、付加反応による、6員環形成の反応を

通して、重合が進行するものである。つまり、BV-BCB単独で用いても、重合反応が生じ、BV-BCB高分子の膜を気相成長することも可能である。

この二種の有機モノマーの組み合わせでも、BV-BCBは、その分子内に有するシクロブテン環構造とビニレン基構造とを利用して、DVS-BCBと共重合反応を行い、

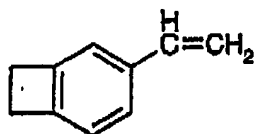
下記式 (X I I) :



(X I I) : DVS-BCB/BV-BCBの共重合高分子膜

で示される構造の共重合高分子膜が気相成長する。なお、この共重合高分子膜では、BV-BCBは、重合に関与できる構造が前記の二種のみであるため、架橋密度が小さくなり、空隙率が大きいものとなる。その結果、得られる共重合高分子膜は、比誘電率2以下の膜となる。なお、BV-BCB以外に、ビニルベンゾシクロブテンを用いることもできる。

ビニルベンゾシクロブテン



(第4の実施例)

第4の実施例として、本発明の作製方法で得られる共重合高分子膜をMOSFETデバイスの多層配線構造を作製する際、その絶縁膜の一つに適用した事例について説明する。図5は、MOSFETデバイスにおける多層配線構造の一例を

模式的に示す断面図である。この図5に示す構成では、第1の実施例に記載したDVS-BCB/BBB共重合高分子膜を、シリコン基板81に形成されたMOSFET82上の3層の銅配線85、87、89(M1、M2、M3)の間を絶縁分離する層間絶縁膜に適用している。

第1層目銅配線(M1)85は、MOSFET上の無機層間絶縁膜84に形成されている銅コンタクトプラグ83上に形成される。無機層間絶縁膜84の表面には、銅拡散バリアキャップ膜として10nm厚以下の極薄膜シリコン窒化膜90が形成されている。第1層目銅配線85の配線間絶縁膜91は、DVS-BCB高分子膜91aとDVS-BCB/BBB共重合高分子膜91bとDVS-BCB膜91cの3層構造となっている。すなわち、下地の銅拡散バリアキャップ膜90、ならびに、この配線間絶縁膜91上に形成される銅拡散バリアキャップ膜と接する界面層には、かかるシリコン窒化膜との密着性と機械的強度とに優れたDVS-BCB膜91a、91cが配置されている。具体的には、比誘電率 $k=2.5$ のDVS-BCB膜を利用しているが、単位骨格当たり、2つのシロキサン結合(Si-O)が含まれており、そのため、機械的強度と銅拡散バリア膜との密着性に優れたものとなっている。一方、中間層であるDVS-BCB/BBB共重合高分子膜91bは、DVS-BCB骨格に付随するシロキサン結合(Si-O)が、DVS-BCB高分子膜91aの半分以上となる、DVS-BCB骨格の含有比率が50%に満たないものとされ、その比誘電率は $k=2.1$ である。この第1層目の配線間絶縁膜に利用する、三層構造の高分子膜の実効的誘電率は、DVS-BCB高分子膜とDVS-BCB/BBB共重合高分子膜との膜厚比に依存するので、誘電率の低減化を図る上では、上層と下層のDVS-BCB膜の総厚さを、中間層のDVS-BCB/BBB共重合高分子膜の膜厚の20%程度とすることが望ましい。例えば、この三層構造の高分子膜により埋め込まれる銅配線85の厚さが800nmである場合、この高分子膜全体の厚さは300nmとされ、そのうち、DVS-BCB高分子膜91a、DVS-BCB/BBB共重合高分子膜91b、DVS-BCB高分子膜91cのそれぞれの厚さは15nm/270nm/15nmとする。その場合、高分子膜全体の実効比誘

電率は、2.2～2.3程度であった。

かかる積層型の共重合高分子膜は、図1に示した共重合高分子膜の成長装置を用いて成長した。この例では、基板加熱温度を425℃とし、キャリアガスとしてHeガスを利用した上で、シャワーヘッド7には50WのRFパワーを印加して、Heプラズマを発生させた。まず、成膜初期では、DVS-BCBモノマーのみを供給して15nm厚のDVS-BCB高分子膜91aを成長させた。その後、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーとが等モル供給となるように、例えば、単位時間当たりの供給量を、DVS-BCBモノマー 0.15g/分、BBBモノマー 0.1g/分に設定し、その条件で、2分間成長を継続して、270nm厚のDVS-BCB/BBB共重合高分子膜91bを成長した。その後、再び、DVS-BCBモノマーのみを供給して15nm厚のDVS-BCB高分子膜91cを成長させた。

なお、DVS-BCBモノマーの供給量を一定とし、BBBモノマーの供給量を連続的に増減させれば、三層構造の全層が、その組成は異なるものの、DVS-BCB/BBB共重合高分子膜となり、その際、膜中に含まれるシロキサン結合(Si-O)の濃度が、下地との界面ならびに表面の近傍領域では高く、中間層で漸次的に低くなる膜とすることもできる。この第1の配線層間絶縁膜に形成された配線溝には、10nm厚のTa₂Nバリア膜で側面および底面が覆われた第1層目のシングルダマシン銅配線85が形成される。

その後、第1の銅配線上に10nm厚の銅拡散バリア膜90を成長させ、第2の配線絶縁膜92を成長する。この第2の配線絶縁膜92部には、第1の配線層とのビア86と第2の銅配線87からなるデュアルダマシン銅配線が形成される。ここでは、第2の配線絶縁膜92として、DVS-BCB高分子膜92aとDVS-BCB/BBB共重合高分子膜92bとDVS-BCB膜92cの3層構造膜を成長する。まず、銅ビア部にあたる層間絶縁膜には機械的強度に優れるDVS-BCB高分子膜92aを成長する。その後、DVS-BCB/BBB共重合高分子膜92bを成長する。かかるDVS-BCB/BBB共重合高分子膜92bの作製では、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーとのモル供給量

を1:3とし、シロキサン結合(Si-O)の濃度をDSV-BCB高分子膜92a中の25%程度以下とした。その後、DVS-BCB/BBB共重合高分子膜92bには配線溝をドライエッチングにより形成しなければならないが、そのドライエッチング工程においては、下地のDVS-BCB高分子膜92aをエッチング停止層として用いることができる。ドライエッチングに、 $N_2/H_2/CF_x$ 系エッチングガスを用いる場合、そのエッチング速度は、膜中のシロキサン結合(Si-O)の濃度に依存する。DVS-BCB/BBB共重合高分子膜92bのシロキサン結合(Si-O)の濃度を下地DVS-BCB膜92aと比較して、25%以下まで小さくしているのは、かかるエッチング選択性を向上させるためである。また、その比誘電率は2.0程度となり、配線間容量の低減の観点からも、かかる組成の選択は有利である。このDVS-BCB/BBB共重合高分子膜92b上に、機械的強度と密着性に優れたDVS-BCB高分子膜92cを成長する。かかる構造の積層膜も、図1に示した共重合高分子膜の成長装置を用い、DVS-BCBモノマーとBBBモノマーとの相対供給量を所定量に制御することで連続成長させることができる。この第2の配線絶縁膜92を構成するDVS-BCB膜92aにはビアが開口され、DVS-BCB/BBB共重合高分子膜92bとDVS-BCB膜92cには配線溝が形成される。そして、これらの配線溝とビアからなる開口部に、その側面と底面をTaNバリア膜で覆われた第2層目のデュアルダマシン銅配線が形成される。

その後、第2層目の銅配線上に10nm厚の銅拡散バリア膜であるSiN膜を成長させ、第3の配線絶縁膜93を成長する。この第3の配線絶縁膜93部には、第2の配線層とのビア88と第3の銅配線89からなるデュアルダマシン銅配線が形成される。第3の配線層間絶縁膜93では、配線ビア部には、機械的強度に優れるDVS-BCB高分子膜93aを、配線形成部には、BBB高分子膜93bを、さらに最上層には、機械的強度の大きいDVS-BCB膜93cを用いている。この場合、成膜の際、供給ガス系を100%DVS-BCBモノマーから100%BBBモノマー、そして再び100%DVS-BCBモノマーと切り替える。中間層の、100%BBBモノマーから得られるBBB高分子膜には、

シロキサン結合(Si-O)は含まれず、その比誘電率は2.0~1.8程度である。上層配線には、配線長の長いものが存在するため、実効比誘電率のより低い層間絶縁膜が必要となるため、この第3の配線絶縁膜93bに、100%BBB高分子膜を用いた。

この例のように、本発明の共重合高分子膜の成長方法を用いることで、DVS-B CBモノマーとBBBモノマーとを原料として、共重合高分子膜を形成する気相成長系において、それぞれの骨格モノマーの含有比率を0%から100%まで変化させることもできる。従って、ULSI多層配線のように各配線層の配線層間絶縁膜に対して、要求される膜物性、例えば、機械強度や密着性や比誘電率が異なる場合でも、用いる有機モノマーガスの供給比を制御するのみで、各骨格モノマーの含有比率を自由に変化させることが可能となる利点がある。

さらに、BBBモノマーと不飽和炭化水素基付加BBBモノマーとを原料に用いた系では、不飽和炭化水素基付加BBBモノマーを原料とする際にはより嵩密度の小さい膜が得られるので、BBBモノマーとの相対供給量を変化させることで、膜厚方向に嵩密度が連続的あるいはステップ状に変化している共重合高分子膜、それに伴い、比誘電率と同様に屈折率も連続的あるいはステップ状に変化している共重合高分子膜が得られる。このような屈折率分布を有する共重合高分子膜は、光導波路用基板に利用することもできる。

以上に例示した共重合高分子膜の成長例では、複数種の有機モノマーの一つをDVS-B CBとしているが、これだけでなく、本発明では、有機モノマー単独であっても重合する有機モノマーであれば、それらを複数種を混合して、その組成を広い範囲で変化させた共重合高分子膜を気相成長すること可能である。例えば、第1の実施例や第2の実施例に記載された、ビニレン基やシクロブテン基など、その間で重合を起こせる活性基を少なくとも2つ以上含有している有機モノマーであれば、これらの有機モノマーを複数種混合して、それらの共重合高分子膜を気相成長させることができる。さらに、主原料の自己重合可能な有機モノマー2種類以上を含む混合ガスに対して、さらに、アセチレンやエチレンといった重合補助ガスを添加して、共重合高分子膜を気相成長させることもできる。

産業上の利用の可能性

本発明の共重合高分子膜の作製方法では、例えば、上でその原理を説明したMVP法、なかでも、プラズマ重合法などの手段を更に発展させた気相成長法を利用して作製する際、重合反応が可能な原料として、複数の有機モノマーを用いることにより、複数のモノマーに由来する骨格ユニットを含む共重合高分子構造を作製することが可能となり、従来、単一種の原料モノマーを用いていた際には、到底達成することができなかった、幅広い機能性を有する有機高分子膜を得ることが可能となった。また、気相成長による成膜工程中に、混合ガスとして供給する各原料の供給量の制御を、その複数の原料モノマーそれぞれに対して独立に制御することにより、成膜される膜厚方向において、共重合高分子膜の構造、具体的には、それを構成する原料モノマーに由来する骨格の含有比率（組成）を、広い範囲で制御することが可能となる。加えて、かかる利点を用いて、シリコン酸化膜をはじめとする半導体材料と接する界面、例えば、成膜開始時に下地となる半導体材料表面に形成される共重合高分子膜は、その構造（組成）を、かかる半導体材料との密着性に大きな貢献を果す有機モノマーユニットの比率が高いものとするこゝとで、この界面の密着性を向上させることができる。同様に、成膜終了時にも、その後、かかる共重合高分子膜表面に設ける半導体材料との密着性に貢献する有機モノマーユニットの比率が高い組成（構造）とすることで、かかる共重合高分子膜を下地として、堆積形成される、上部の半導体材料層との界面における密着性を向上させることができる。その一方では、共重合高分子膜の中間部においては、前記の膜下端（下層部）、表面（上層部）とは、その構造（組成）を変えて、構造的に低密度化を促進する有機モノマーユニットの比率が増したものとすることにより、かかる中間部に形成される共重合高分子の実効的な誘電率を低減させることが可能となる。従って、下地の半導体材料との界面ならびに、かかる高分子膜表面に設ける上部の半導体材料層との界面では、それら半導体材料に対する優れた密着性を維持しつつ、共重合高分子膜全体としては、実効的な誘電率を低減させることが可能となる。より具体的には、界面領域に機械強度と

密着性に富んだ共重合高分子膜を配置し、その間に位置する中間層に嵩密度の小さな共重合高分子膜を配置することで、膜全体として実効比誘電率が低く、かつ密着性および機械的強度に優れた層間絶縁膜を得ることができる。

請求の範囲

1. 共重合高分子膜を気相成長法により作製する方法であって、

前記共重合高分子膜は、少なくとも2種類以上の有機モノマーを骨格とする共重合高分子により構成され、

前記少なくとも2種類以上の有機モノマーは、その単独の有機モノマーであっても重合反応を生じるものあり、かつ、少なくとも、他の1種の有機モノマーとも重合反応を生じるものであり、

原料として、前記少なくとも2種類以上の有機モノマー分子の蒸気を含む混合ガスを減圧下の反応室に供給する工程と、

供給される前記混合ガスを、前記反応室内に設置する、加熱されている下地面上に吹き付ける工程と、

加熱されている前記下地面上において、吹き付けられた前記混合ガス中に含有される少なくとも2種類以上の有機モノマー分子の重合反応を起こし、共重合高分子膜の成長を行う工程とを少なくとも有することを特徴とする共重合高分子膜の作製方法。

2. 前記混合ガスを減圧下の反応室に供給する工程と、

前記加熱されている下地面上に吹き付ける工程との間に、

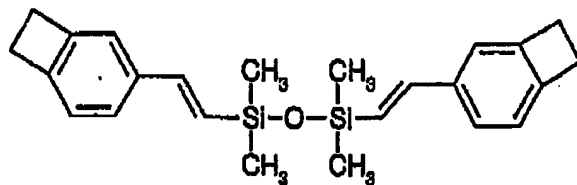
前記減圧下の反応室内において、前記混合ガスを反応室内に生成されているプラズマ中を通過させる過程を設けることを特徴とする請求の範囲 第1項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

3. 前記混合ガスを減圧下の反応室に供給する工程において、

前記混合ガス中に含有される、少なくとも2種類以上の有機モノマーについて、その有機モノマー分子相互の相対的含有比率を膜成長の途中で変化させ、

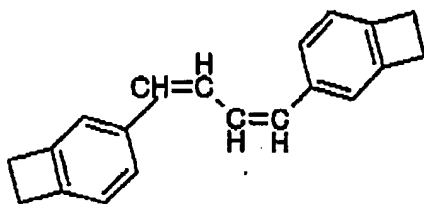
少なくとも、作製される共重合高分子膜の膜厚方向に、前記相対的含有比率を変化させる少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格ユニットの比率で表される面内平均組成を変化させることを特徴とする請求の範囲 第1項または第2項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

4. 原料として利用する、前記2種類以上有機モノマーのうち、少なくとも、その二つは、下記式 (I) :



(I) ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン

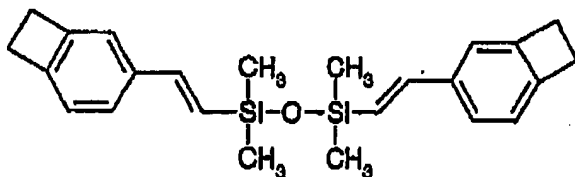
で示されるジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン モノマーと、
下記式 (II) :



(II) ビスベンゾブテニルブタジエン

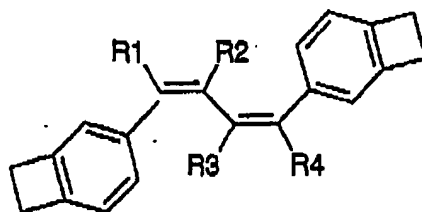
で示されるビスベンゾブテニルブタジエン モノマーであることを特徴とする
請求の範囲 第1～3項のいずれか一項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

5. 原料として利用する、前記2種類以上有機モノマーのうち、少なくとも、その二つは、下記式 (I) :



(I) ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン

で示されるジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン モノマーと、
下記一般式 (III) :



(I. I I) ビスベンゾブテニルプタジエン誘導体

(式中、R 1、R 2、R 3、R 4は、互いに独立して、水素あるいは不飽和炭素、水素基を示す)で表されるビスベンゾブテニルプタジエン誘導体 モノマーであることを特徴とする請求の範囲 第1～3項のいずれか一項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

6. 原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、開環可能なシクロ環構造と、付加重合可能なエテンー1, 2-ジイル ($-CH=CH-$) 構造とを有していることを特徴とする請求の範囲 第1項または第2項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

7. 原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、シリコン原子を含んでいるものであり、また、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、シリコン原子を含んでいないものであることを特徴とする請求の範囲 第1項または第2項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

8. 原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、少なくとも1種の有機モノマーは、その分子内に、シロキサン結合 ($Si-O$) 構造を有していることを特徴とする請求の範囲 第1項または第2項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

9. 共重合高分子膜の気相成長を開始する初期においては、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、前記のシリコン原子をその分子内に含んでいる少なくとも1種以上の有機モノマーの供給比率を高くし、その後、かかる有機モノマーの供給比率を低下させる時期を設けることを特

徴とする請求の範囲 第7項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

10. 共重合高分子膜の気相成長を開始する初期においては、原料として使用する、前記の少なくとも2種類以上の有機モノマーのうち、前記のシロキサン結合(Si-O)構造をその分子内に有している少なくとも1種以上の有機モノマーの供給比率を高くし、その後、かかる有機モノマーの供給比率を低下させる時期を設けることを特徴とする請求の範囲 第8項に記載の共重合高分子膜の作製方法。

11. 下地面上に気相成長方法で作製されてなる共重合高分子膜であって、
少なくとも2種類以上の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子で形成され、また、かかる共重合高分子は前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格が保持された構造を有し、

その膜厚方向において、前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットの比率で表される面内平均組成が連続的に変化する領域を有することを特徴とする共重合高分子膜。

12. 前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットのうち、少なくとも1種の有機モノマーユニットは、その内部構造として、シロキサン結合(Si-O)構造を有しており、

前記有機モノマーユニットの比率で表される面内平均組成が連続的に変化に伴い、膜厚方向において、膜中に含まれるシロキサン結合(Si-O)構造の密度が連続的に変化していることを特徴とする請求の範囲 第11項に記載の共重合高分子膜。

13. 前記膜厚方向において存在する、膜中に含まれるシロキサン結合(Si-O)構造の密度の連続的な変化は、膜厚の中央部に比較して、前記下地面と接する共重合高分子膜の下面、ならびに膜の上面付近の領域では、前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度が相対的に高くするものであることを特徴とする請求の範囲 第12項に記載の共重合高分子膜。

14. 膜厚の中央部に比較して、下地面と接する共重合高分子膜の下面、ならびに膜の上面付近の領域では、面内平均の共重合高分子の嵩密度が相対的に高く

なっていることを特徴とする請求の範囲 第11～18項のいずれか一項に記載の共重合高分子膜。

15. 半導体装置を構成する下地面上に気相成長方法で作製されてなる共重合高分子膜であって、

少なくとも2種類以上の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子で形成され、また、かかる共重合高分子は、前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格が保持された構造を有し、

前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットのうち、少なくとも1種の有機モノマーユニットは、その内部構造として、シロキサン結合(Si-O)構造を有しており、

少なくとも、膜中に含まれる前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度の差違により区別される上層、中間層、下層が積層されてなる膜厚方向に層状構造を有し、

前記上層ならびに下層と比較して、中間層においては、前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度は低く、

かつ、この層状構造を有する共重合高分子膜により、前記半導体装置の銅配線膜が埋め込まれている形状をとっていることを特徴とする共重合高分子膜。

16. 半導体装置を構成する下地面上に気相成長方法で作製されてなる共重合高分子膜であって、

少なくとも2種類以上の有機モノマーが共重合してなる共重合高分子で形成され、また、かかる共重合高分子は、前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに由来する骨格が保持された構造を有し、

前記共重合高分子を構成する、少なくとも2種類以上の有機モノマーユニットのうち、少なくとも1種の有機モノマーユニットは、その内部構造として、シロキサン結合(Si-O)構造を有しており、

少なくとも、膜中に含まれる前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度の差違により区別される上層、中間層、下層が積層されてなる膜厚方向に層状構造を有し、

前記上層ならびに下層と比較して、中間層においては、前記シロキサン結合(Si-O)構造の密度は低く、

かつ、この層状構造を有する共重合高分子膜の下層により、前記半導体装置のビア銅膜が埋め込まれ、また、中間層および上層により銅配線膜が埋め込まれている形状をとることを特徴とする共重合高分子膜。

17. 1つ以上の有機高分子膜を層間絶縁膜として利用する半導体装置であって、

前記層間絶縁膜として設けられている、有機高分子膜の少なくとも1つは、前記請求の範囲 第11～16項のいずれか一項に記載する共重合高分子膜であることを特徴とする半導体装置。

18. 気相成長法により共重合高分子膜を作製するための装置であって、

前記共重合高分子膜は、少なくとも2種類以上の有機モノマーを骨格とする共重合高分子により構成され、

前記少なくとも2種類以上の有機モノマーに対して、それぞれ独立に設ける有機モノマーの気化機構と、

前記有機モノマーの気化機構で生成される有機モノマーガスに対して、それぞれキャリアガスを用いて、独立に反応室に供給する機構と、

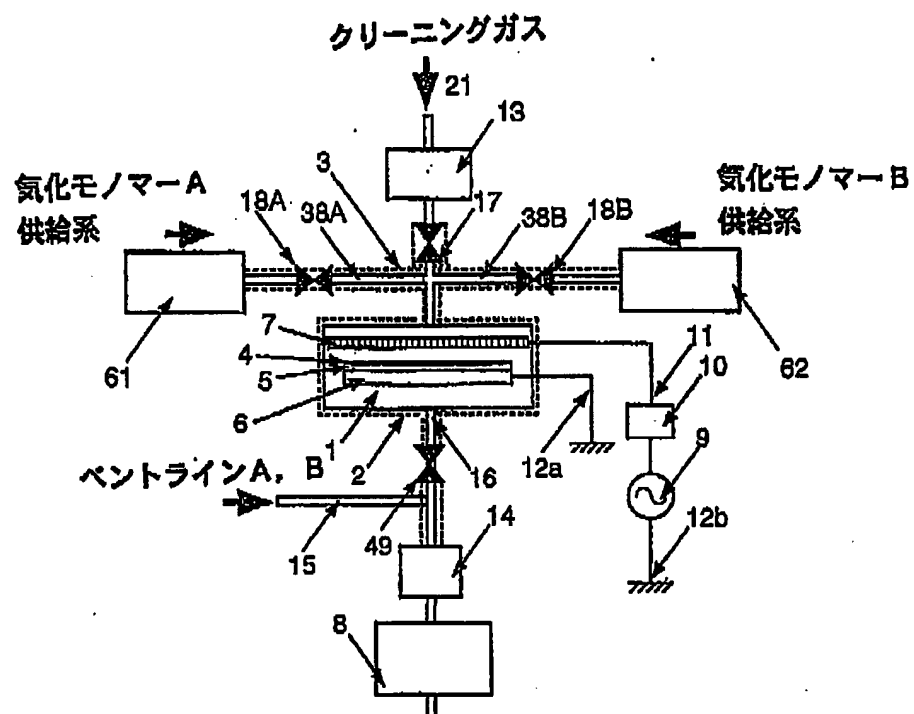
独立に供給される前記少なくとも2種類以上の有機モノマーを、該反応室に設置されるシャワーヘッドで混合する機構と、

該反応室において、高周波電源と接続された該シャワーヘッドの下にプラズマを形成する機構と、

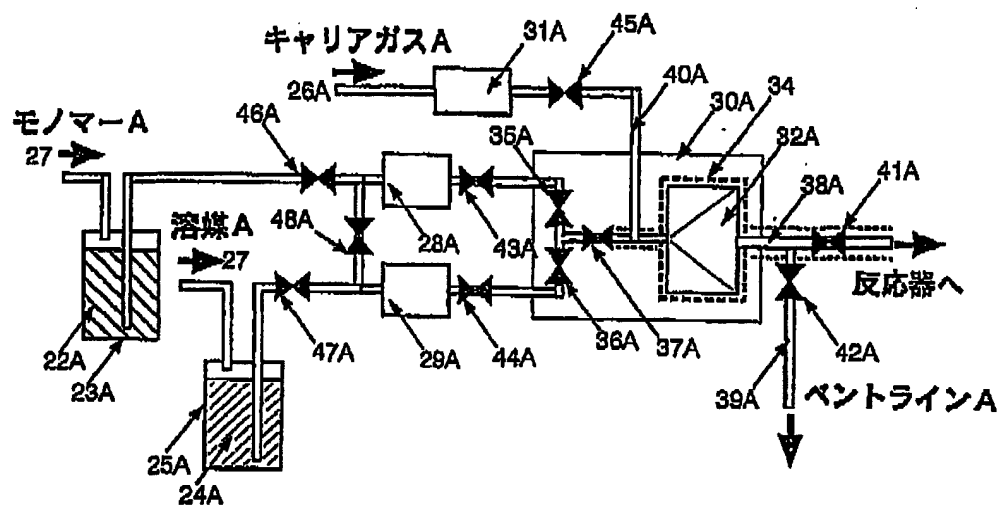
該プラズマ下に配置されるウエハ加熱機構とを有してなり、

前記加熱機構により加熱されるウエハ表面の下地面上に、前記シャワーヘッドにて混合された、前記少なくとも2種類以上の有機モノマーの混合ガスを吹き付け、吹き付けられた前記混合ガス中に含有される少なくとも2種類以上の有機モノマー分子の重合反応を起こし、共重合高分子膜を形成する装置。

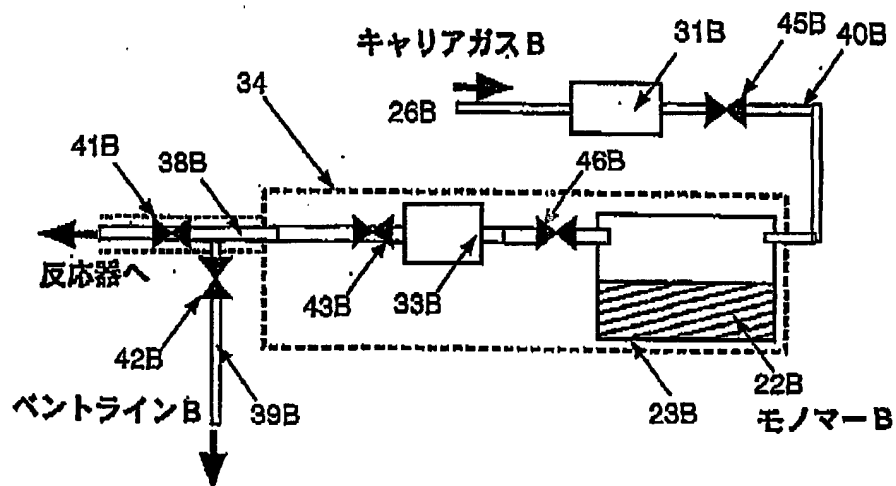
第1図



第2図



第3図



第4図

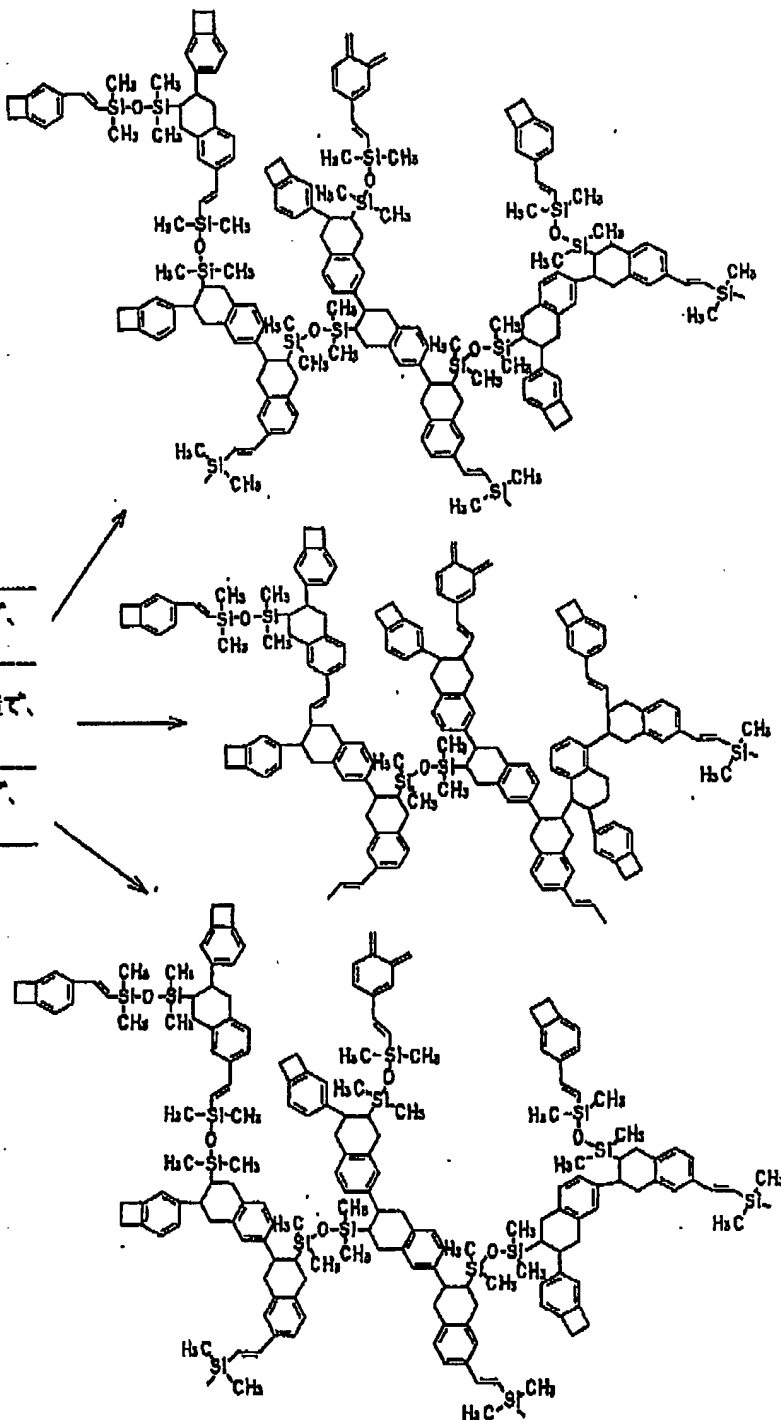
共重合高分子膜

DVS-BCBが相対的に多い構造で、
密着性に優れる層

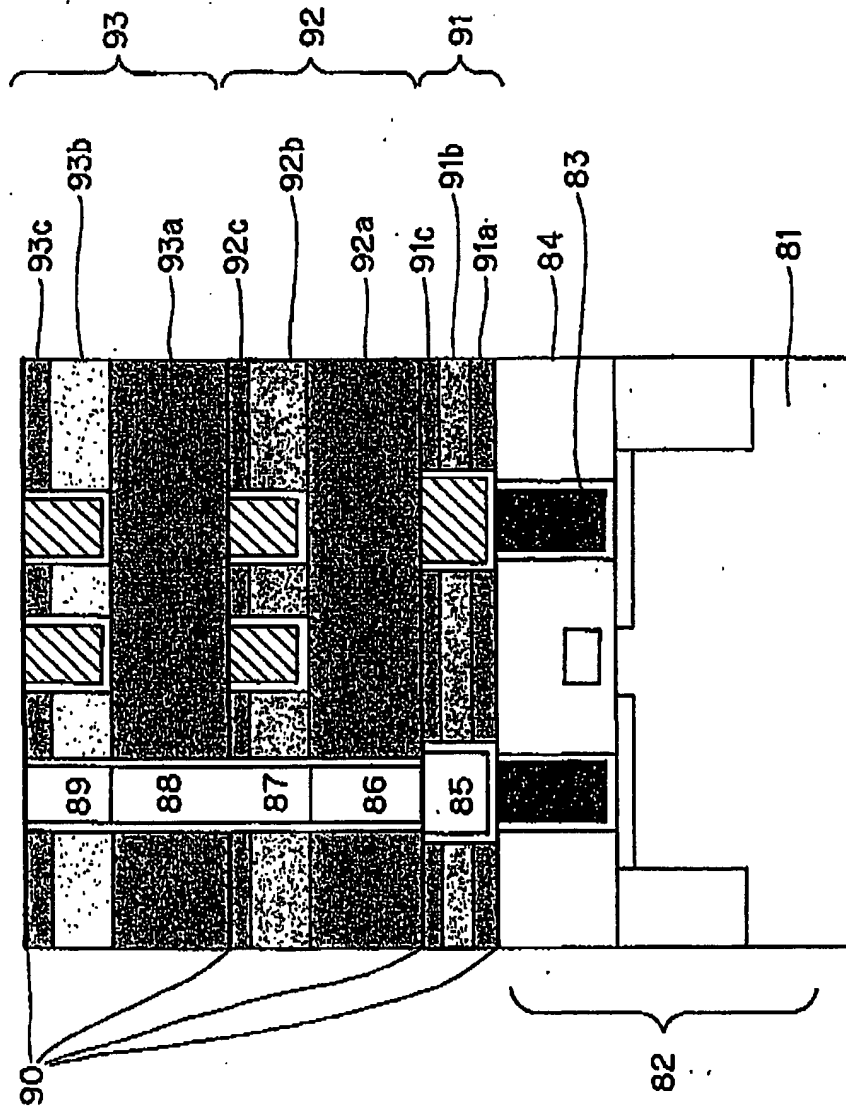
DVS-BCBが相対的に少ない構造で、
比誘電率が非常に小さい層

DVS-BCBが相対的に多い構造で、
密着性に優れる層

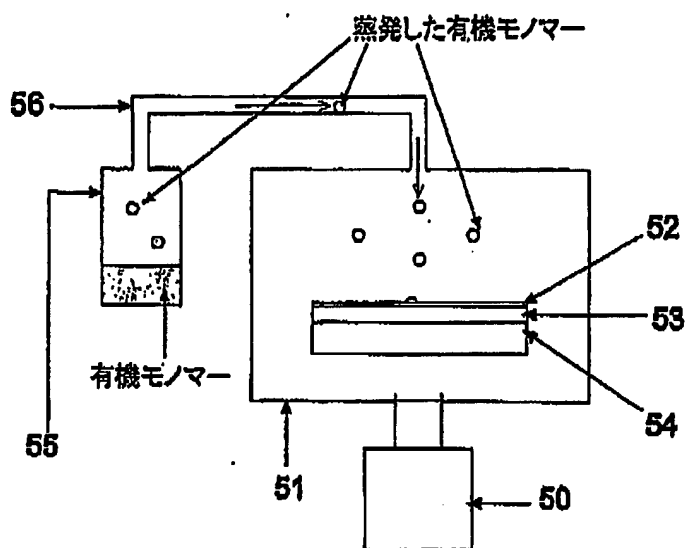
半導体基板



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/12, H01L21/312

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/12, H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2343453 A (NEC Corp.), 10 May, 2000 (10.05.00), Page 64, line 16 to page 66, line 2; page 68, line 19 to page 69, line 3 & JP 2000-100803 A Column 1, lines 25 to 39; column 2, lines 35 to 44	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2002 (30.09.02)Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 61/12, H01L 21/312

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 61/12, H01L 21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 2343458 A (NEC CORPORATION) 2000.06.10、第64頁第16行-第66頁第2行、第68頁第19行-第69頁第3行&JP 2000-100803 A、第1欄第25-39行、第2欄第35-44行	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
30.09.02

国際調査報告の送付日
15.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.